



HAL
open science

Élaboration et étude thermomécanique d'un Alliage à Mémoire de Forme Haute Température et à Haute entropie

Laurent Peltier

► **To cite this version:**

Laurent Peltier. Élaboration et étude thermomécanique d'un Alliage à Mémoire de Forme Haute Température et à Haute entropie. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. HESAM Université, 2022. Français. NNT : 2022HESAE028 . tel-03694503

HAL Id: tel-03694503

<https://pastel.hal.science/tel-03694503v1>

Submitted on 13 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES DES MÉTIERS DE L'INGÉNIEUR
LEM3 – Campus de METZ

THÈSE

présentée par : **Laurent PELTIER**

soutenue le : **12/04/2022**

pour obtenir le grade de : **Docteur d'HESAM Université**

préparée à : **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique-Matériaux**

Elaboration et étude thermomécanique d'alliages à mémoire de forme à haute température et haute entropie

THÈSE dirigée par :
Prof. MERAGHNI Fodil

et co-dirigée par :
Dr. BERVEILLER Sophie
Prof. LAHEURTE Pascal

Jury

Mme Sabine DENIS,	Prof.	IJL, Université de Lorraine	Présidente
Mme Karine LAVERNHE,	MCF-HDR.	LMT, ENS Paris Saclay	Rapporteuse
M. Frédéric PRIMA,	Prof.	IRCP, Chimie ParisTech	Rapporteur
M. Stéphane DELALANDE,	Prof.	Chaire Matériaux/Procédés, CNAM	Examinateur
M. Etienne PATOOR,	Prof.	IRL, Georgia Tech Lorraine	Examinateur
M. Fodil MERAGHNI,	Prof.	LEM3, ENSAM – Arts et Métiers	Examinateur
Mme Sophie BERVEILLER,	MCF-HDR.	LEM3, ENSAM – Arts et Métiers	Examinateur
M. Pascal LAHEURTE,	Prof.	LEM3, Université de Lorraine	Examinateur

Pourquoi est-ce que la fumée de cigarettes ne retourne-t-elle pas dans la cigarette ?

Pourquoi les molécules s'éloignent-elles les unes des autres ?

Pourquoi la goutte d'encre dans de l'eau ne se reforme-t-elle jamais ?

Parce que l'univers va naturellement vers la dissipation. C'est le principe d'entropie.

La tendance de l'univers à évoluer vers un état de désordre croissant.

Le principe d'entropie est directement lié à la flèche du temps, une conséquence de l'expansion de l'univers. Mais que se passera-t-il quand la force gravitationnelle contrebalancera la force de l'expansion ? Ou si l'Énergie du vide quantique s'avère trop faible ? C'est à ce moment que l'univers pourrait entrer dans une phase de contraction : « Le Big Crunch ».

Que deviendra le temps ?

Va-t-il s'inverser ?

Personne ne le sait.

Mr Nobody (2009)

« Toute science suffisamment avancée est indiscernable de la magie. »

Arthur C. Clarke, Profiles of the Future (1953)

The greatest teacher, failure is.

Yoda, The Last Jedi (2017)

Les erreurs sont des mécanismes qui nous permettent d'apprendre de nous et des autres. L'Homme a tendance à ne pas répéter les erreurs qu'il regrette. Malgré les souffrances qu'elles peuvent nous causer, les erreurs nous poussent à améliorer notre vie. Nous nous reprochons parfois la façon dont nous sommes comportés avec nos amis, notre famille, notre hiérarchie, mais cela nous aide à devenir meilleur la fois suivante. Nous regrettons notre paresse sur les bancs de l'école mais pas l'exaltation des soirées, ni la satisfaction de l'école buissonnière. Si nous tirons les leçons de ces écarts, nous faisons alors preuve de davantage d'assiduité plus tard, au cours de notre vie professionnelle. Nos erreurs peuvent se révéler un fardeau. Mais si nous finissons par nous débarrasser de ce poids alors nous pouvons les sublimer. A ce moment précis, ces erreurs se métamorphosent en jalons de notre existence, en repères qui nous rappellent combien nous avons progressé. A ce moment précis, nos erreurs cessent leur lente transformation en remords et ne laisseront que de légères cicatrices. Finalement, la vie n'est-elle pas qu'un long plan d'expérience ?

Rencontres d'un seul jour, connaissances, amis (de la maternelle à aujourd'hui), mentors, parents (les disparus comme les vivants), soyez certains que les mots et l'histoire de ce manuscrit renferment une partie de chacun d'entre vous.

A ma mère qui m'a appris la loi des mélanges et m'a donné l'amour de la cuisine.

A mon père qui m'a enseigné le goût des cocktails et leurs effets.

A mon frère avec qui j'ai découvert les mystères du métal, de la fantasy et des sciences fiction.

A mes enfants avec qui j'ai compris l'entropie.

A l'autre moitié de moi-même. Elle et moi sommes aussi différents que le sont la martensite et l'austénite mais restons intrinsèquement liés et chimiquement identiques.

Remerciements

Une thèse n'est pas un aboutissement. C'est une étape, un passage, dans une pérégrination personnelle et professionnelle. Pour moi, cette aventure commence il y a plus de 20 années lorsque j'intègre le LPMM (Laboratoire le Plus Merveilleux du Monde), dirigé alors par Etienne Patoor. Mon sujet de fin d'étude portait évidemment sur les Alliages à Mémoire de Forme et mes encadrants étaient André Eberhardt et Alain Hautcoeur. Je vous exprime à tous trois ma gratitude pour m'avoir transmis le goût, la curiosité et l'instinct nécessaire à la métallurgie, cette recherche « au doigt mouillé » que j'affectionne tant. Sans vous, amis et mentors, j'aurais pu me perdre à la croisée des chemins et choisir une autre voie.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse : Fodil Meraghni, Sophie Berveiller et Pascal Laheurte pour m'avoir encadré et recadré durant ce périple. Amis de travail depuis longtemps, nous nous sommes redécouverts lors de ces 3 années et ressortons plus soudés de ce périple. Certains moments, ceux de liesse avant tout, resteront gravés dans ma mémoire. Je les remercie aussi pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me laissant choisir un sujet « sur-mesure ». Comment aurais-je pu finaliser ces travaux sans leurs conseils avisés, leurs compétences multidisciplinaires, et leurs qualités humaines ?

Je tiens à remercier Sabine Denis de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance, Karine Lavergne et Frédéric Prima pour avoir pris le temps de rapporter, corriger et améliorer mon manuscrit. Merci aussi à Etienne Patoor et Stéphane Delalande d'avoir participé à ce jury en tant qu'examineur consciencieux et très méticuleux. Vous êtes toutes et tous des amis dont j'affectionne les différents souvenirs.

Ces travaux de thèse n'auraient pu débuter et aboutir sans la précieuse contribution de toute une équipe (SMART for ever). J'adresse également mes remerciements à Paul Lohmuller, mon ex-padawan et ami, pour nos échanges scientifiques ; fructueux sur la haute entropie et houleux sur la transformation de phase.

Je remercie également mes si nombreux collègues de bureaux qui entretiennent naturellement l'entropie de ce lieu de travail si atypique (les Paul³) et ceux qui luttent à leur manière contre l'inévitable expansion du désordre (Gael et Nicolette). À tous mes stagiaires et Bachelorarbeit que j'ai usés à force d'expérimentations (Beatriz Ybarra,

Timon Carl, Charlène Garrot, Myriam Bensaid, Alae Eddine El Mikali, Frédéric Gauthier, Valentin Heyer, Noé Vennet, Loic Klein, Ethan Schaefer, Cyril Antoni) ...
Aucun n'aura été blessé !

Je remercie naturellement tous ceux qui ont contribué de gré ou de force à ces travaux de thèse, car si je suis un « couteau suisse » aux multiples compétences, rien ne vaut de véritables spécialistes :

- Denis Bouscaud et Olivier Perroud dont la diffraction des rayons X n'a pas de secret,
- Marc Wary et Jérôme Slowensky, les stakhanovistes de la microscopie électronique,
- Jérôme Monelle, Julien Oury et Théophile Gross pour le soutien informatique,
- Patrick Moll et Pierre Charbonnier dans l'art de développer des techniques expérimentales.

Mes remerciements vont aussi à tous ceux qui travaillent au sein du laboratoire LEM3, pour avoir contribué au bon déroulement de ma thèse et qui m'ont permis de vaincre mes NEMESIS comme ADUM, MAUD, ABAQUS et tout acte administratif. Je vous remercie pour l'ambiance conviviale et très agréable au sein du LEM3 et plus particulièrement au CIRAM (bâtiment C du campus Arts et Métiers).

À ma compagne Charlotte et à mes fils Quentin et Nathan, qui au travers de tous les événements de la vie, qu'ils soient joyeux ou pénibles, m'apportent au quotidien la certitude d'être une famille unie et indissociable. À ma belle-famille, qui m'a si facilement accueilli dans leur foyer. Je n'ai pas juste gagné des enfants et une partenaire de vie, mais aussi une deuxième famille sur qui je peux compter.

Je tiens également à remercier mon frère qui reste un modèle. Pour ses conseils, ses remarques et ses avis toujours francs et avisés. À notre mère, dont le courage, la force et le caractère trempé nous ont forgés mon frère et moi tels que nous sommes, damassés, avec nos qualités et nos défauts. Et enfin, je souhaiterais rendre hommage à notre père, parti trop tôt. Tu nous as montrés qu'il était possible d'allier travail et bonne humeur. Qu'il est possible de transposer l'esprit de famille sur son lieu de travail et de changer des collègues en amis sincères. Ta vision de la vie professionnelle, tes conseils et ton enseignement transcendent la mort. Ainsi, mes actes et mes mots sont calqués sur les tiens et sans toi, mes travaux résonneraient différemment. Peut-être ma conduite serait-elle plus académique, beaucoup plus sobre...

Résumé

Les alliages métalliques conventionnels sont constitués d'un élément majoritaire, comme le cuivre, le fer, ou le nickel, associé à d'autres éléments présents en plus faible quantité. En 2004, Cantor et al. réalisent un alliage composé de 5 éléments dont la répartition est équiatomique. Ces alliages à haute entropie (AHEs) suscitent un intérêt croissant pour les applications en conditions extrêmes grâce à leur bon comportement à haute température et leur grande stabilité chimique. Par ailleurs, les alliages à mémoire de forme à haute température (HT-AMFs) sont sujets à une faible durée de vie liée à la précipitation de phase aux joints de grains au-dessus de 200°C. Dans le cadre de cette thèse, des alliages combinant la résistance à haute température des AHEs et l'effet mémoire de forme à haute température (HT-AMFs) ont été élaborés en creuset froid et ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie sur le plan microstructural et thermomécanique. Les moyens de traitements thermiques et d'analyses associés ont dû être adaptés à l'étude de ces nouveaux matériaux à haute entropie et contenant des métaux à haut point de fusion. Les températures d'activations de ces alliages ainsi que les phases en présences ont été identifiées en couplant des essais de flexion en température. La durée de vie de ces nouveaux HE&HT-AMFs a été éprouvée lors d'essais de fatigue en flexion sous contrainte et en température. Le comportement des nouveaux AHEs est aussi comparé aux comportements des AMFs usuels, notamment les alliages binaires NiTi et TiNb. Les évolutions microstructurales à l'origine de l'optimisation de la haute entropie ont été étudiées par diffractions des rayons X, microscopie optique et électronique, DSC et essais mécaniques. Ce travail se conclut par une étude visant l'estimation de la température M_s pour les HE-AMFs en fonction de la composition chimique de l'alliage. L'équation proposée est issue de l'étude des compositions de HE-AMFs de la littérature scientifique et des alliages produits pour ces travaux de thèse.

MOTS CLES : Alliages à mémoire de forme haute température, alliage à haute entropie, transformation martensitique, superélasticité, traitement thermiques, fatigue à faible nombre de cycle de basse et haute température.

Résumé en anglais

Conventional metal alloys are made up of a majority element, such as copper, iron, or nickel, associated with other elements present in smaller quantities. In 2004, Cantor et al. produced an alloy composed of 5 elements with an equiatomic distribution. These high entropy alloys (HEAs) are of growing interest for applications in extreme environments thanks to their good behavior at high temperatures and their high chemical stability. On the other hand, high-temperature shape memory alloys (HT-SMAs) are subject to a short lifetime due to phase precipitation at grain boundaries above 200°C. In this thesis, alloys combining the high temperature strength of HEAs and the high temperature shape memory effect (HT SMAs) have been developed in cold crucible and have been thoroughly investigated in terms of microstructure, metallurgical state and thermomechanical responses. The study of these new materials with high entropy and containing high melting point metals has obliged us to adapt our means of heat treatment and related analysis. The activation temperatures of these alloys as well as the phases present have been identified by coupling temperature bending tests. The lifetime of these new HE&HT-SMAs has been tested in stress bending and temperature fatigue tests. The behavior of the new AHEs is also compared to the behavior of the usual AMFs, in particular the binary alloys NiTi and TiNb. The microstructural evolutions at the origin of the high entropy optimization have been studied by X-ray diffraction, optical and electronic microscopy, DSC and mechanical tests. This work concludes with a study of the M_s temperature estimation for HE-SMAs as a function of the chemical composition of the alloy. The proposed equation is based on the study of the compositions of HE-SMAs from the scientific literature and the alloys produced for this thesis work.

KEYWORDS: High temperature shape memory alloys, high entropy alloys, martensitic transformation, superelasticity, heat treatment, low and high temperature cycle fatigue.

Table des matières

Remerciements.....	7
Résumé	10
Résumé en anglais.....	11
Liste des figures	18
Chapitre 1- Etude bibliographique	30
1. Les alliages à mémoire de forme.....	31
1.1. Introduction	31
1.2. Transformation martensitique et propriétés thermomécaniques des AMFs.....	31
1.2.1. Historique	31
1.2.2. Transformation martensitique dans les AMFs.....	32
1.2.3. Propriétés thermomécaniques des AMFs	36
1.3. Applications des AMFs.....	40
1.4. Les limites des AMFs	41
1.5. Les AMFs à haute température.....	43
2. Les AMFs à basse et moyenne entropie	45
2.1. Les AMFs base titane.....	45
2.2. Les AMFs base cuivre.....	45
2.3. Les AMFs base fer	45
3. Les AMFs à haute entropie (AHEs)	47
3.1. Introduction aux AHEs	47
3.2. Formation et propriétés des AHEs.....	48
3.2.1. Effet haute entropie	49
3.2.2. Distorsion de la maille.....	50
3.2.3. Diffusion ralentie	51
3.2.4. Effet cocktail.....	52
3.3. Critères thermodynamiques.....	53
3.3.1. Intérêt et origine des critères.....	53
3.3.2. Critères de formation d'une solution solide.....	54
4. Vers la conception d'AMFs à haute entropie.....	57
4.1. Les éléments d'équivalence de remplacement et/ou de substitution	57
4.2. La relation entre les éléments et les phases induites après trempe	59
4.3. La relation entre les éléments et les températures de transformation	62
4.3.1. Le cas des AMFs cuivreux	62

4.3.2.	Le cas des alliages NiTi et NiTiX.....	62
4.3.3.	Le cas des alliages TiNb et TiNbX.....	64
5.	AMFs à haute entropie : les pionniers.....	65
6.	Conclusion du chapitre 1.....	67
Chapitre 2 - Présentation des techniques expérimentales employées.....		68
7.	Elaboration et traitements thermomécaniques.....	69
7.1.	Creuset froid ou four à lévitation magnétique.....	69
7.2.	Traitements thermomécaniques et développement d'instruments spécifiques aux HE-AMFs.....	72
7.2.1.	Traitements thermiques.....	73
7.2.2.	Les traitements thermiques à très haute température.....	76
7.2.3.	Transformation des lingots.....	77
8.	Caractérisation microstructurale des alliages.....	79
8.1.	Microscope optique.....	79
8.2.	Diffraction des rayons X.....	80
8.2.1.	Dispositif expérimental.....	80
8.2.2.	Identification des phases.....	81
8.3.	Microscope électronique à balayage.....	81
8.3.1.	Observation des microstructures.....	82
8.3.2.	Analyse chimique.....	82
8.4.	Caractérisation mécanique et thermique.....	83
8.4.1.	Modification des propriétés acoustiques.....	83
8.4.2.	Essais conventionnels : monotones et cycliques.....	85
8.4.3.	Les essais de traction.....	86
8.4.4.	Les essais de flexion.....	87
8.4.5.	Analyse de l'effet mémoire à haute température.....	88
8.4.6.	La calorimétrie différentielle à balayage.....	89
9.	Conclusion du chapitre 2.....	91
Chapitre 3 - Elaboration et étude d'un AMF à haute température et à haute entropie sur la base d'un alliage binaire équiatomique NiTi.....		92
10.	Etude de l'alliage (TiHfZr) ₅₀ (NiCu) ₅₀	93
11.	Etude de la nouvelle composition Ti ₁₆ Hf ₁₉ Zr ₁₅ Ni ₂₇ Cu ₂₃	96
11.1.	Validations des critères liés à la haute entropie.....	96
11.2.	Caractérisation de la transformation martensitique des alliages.....	98

11.3. Analyse de l'évolution des propriétés mécaniques des alliages après cyclage thermique	101
11.3.1. Analyse de l'évolution des propriétés par DSC.....	101
11.3.2. Analyse par DRX.....	103
11.3.3. Analyse par MEB.....	103
11.4. Caractérisation de l'effet mémoire à haute température	105
12. Conclusion du chapitre 3.....	107
Chapitre 4 - Elaboration et étude d'un alliage superélastique à haute entropie sur la base d'un alliage binaire Ti-26Nb.....	108
13. Composition d'un alliage superélastique à haute entropie.....	110
13.1. Les critères d'équivalence dans la composition chimique des AMFs à haute entropie.....	110
13.2. Les critères de validité de la HE dans la composition chimique des AMFs	112
14. Elaboration de l'alliage et caractérisation de l'effet SE.....	114
14.1. Elaboration	114
14.2. Etude de la déformation des alliages de l'étude	115
14.3. Traitement thermomécanique	116
15. Caractérisation du changement de phase austénite/martensite.....	118
15.1. Analyse des points de transformation par DSC.....	118
15.2. Analyse des phases en présence par DRX	121
15.2.1. Protocole expérimental.....	121
15.2.2. Etude de l'état initial sans contrainte	122
15.2.3. Etude de l'état initial sous contrainte	123
15.3. Analyse de la microstructure au MEB	124
16. Comparaison des caractéristiques mécaniques en Flexion 3 points à différentes températures.....	125
16.1. Essais monotones sur une plage de température de -40°C à 200°C	125
16.1.1. Test à température ambiante	126
16.1.2. Test à basse température.....	127
16.1.3. Test à haute température.....	129
16.1.4. Conclusion des tests monotones en température	130
16.2. Fatigue en flexion 3 points à faible nombre de cycles à 200°C	130
16.2.1. Résultats des essais de fatigues.....	131
16.2.2. Analyse au MEB des éprouvettes après la fatigue en flexion 3 points	133
17. Conclusion du chapitre 4.....	134

Chapitre 5 - Relation entre la composition chimique et la température M_s des HE-AMFs.....	137
18. Construction de la base de données	138
18.1. Les données issues de la littérature.....	138
18.1.1. Etat métallurgique des exemples choisis	138
18.1.2. Niveau de l'entropie dans les exemples choisis.....	139
18.2. Les données issues du travail expérimental	140
18.3. Présentation de la base de données complète	141
19. Etude de la température M_s en fonction de la composition chimique des AMFs	143
19.1. Dans les AMFs à basse entropie.....	143
19.2. Dans les AMFs à haute entropie.....	143
19.3. Elaboration du système d'équations	143
20. Validation expérimentale de l'équation de calcul de la température M_s	148
20.1. Choix de la composition des deux alliages	148
20.2. Etude expérimentale des alliages.....	148
21. Conclusion du chapitre 5.....	151
Conclusion	153

Liste des tableaux

Tableau 1 - Faiblesses et inconvénients des AMFs, inspiré des travaux de Jani et al. [6].....	42
Tableau 2 - Influence des éléments sur le calcul théorique de la température M_s en °C.....	62
Tableau 3 - Les différents critères et leurs valeurs de satisfaction : les valeurs grisées ne sont pas validées.	97
Tableau 4 - Matrice des enthalpies des combinaisons binaires possibles : a) dans un alliage NiTi-like, b) dans l'alliage de Cantor et al. [60].	97
Tableau 5 - Paramètres de mailles issues des diffractogrammes DRX.....	99
Tableau 6 - Critères de formation des AHE, ΔS_{mix} et ΔH_{mix} correspondent respectivement à l'entropie et à l'enthalpie du mélange, δ correspond à la différence des rayons atomique, EN signifie l'électronégativité selon Pauling et VEC (Valence Electronic Concentration).....	113
Tableau 7 - Analyses chimiques des deux alliages NbTaZr et TiHfZrNbTa.....	115
Tableau 8 - Résumé des températures et des énergies de transformation de phase.....	119
Tableau 9 - Composition chimique et niveau d'entropie des alliages choisis pour compléter la base de données.....	140
Tableau 10 - Base de données expérimentale fournissant les compositions chimiques des alliages étudiés (% atomique et % poids) et la température de transformation M_s . La base de données est constituée des résultats expérimentaux de 16 HE-AMFs : 11 alliages de la littérature ouverte, 2 alliages étudiés dans les chapitres précédents et 3 alliages élaborés dans le cadre de ces travaux de thèse.	142
Tableau 11 - Composition chimique des deux alliages élaborés pour valider l'équation.	149

Liste des figures

Figure 1 - Diagramme d'état montrant les différentes activations du changement de phase réversible entre l'austénite et la martensite : (en rouge et bleu) passage de l'austénite à la martensite induit par la température, (en orange et violet) passage de l'austénite à la martensite induit par la contrainte.	33
Figure 2 - Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.	34
Figure 3 - Orientation des variantes de martensite : a) Transformation martensitique sans contrainte, b) Réorientation des variantes en refroidissement sous contraintes. Comparaison des longueurs des différents états : c) Forme à l'état austénitique, d) Apparitions des variantes auto-accommodées dans la forme martensitique, e) Apparitions des variantes privilégiées dans la forme martensitique.	35
Figure 4 - Explication de l'effet mémoire de forme simple sens : (A) forme originelle du ressort dans son état martensitique à température ambiante, (B) et (C) ressort étiré dans son état martensitique à température ambiante, (D) forme originelle du ressort dans son état austénitique avec une température supérieure à la température M_s	36
Figure 5 - Explication de l'effet mémoire de forme double sens sans contrainte. Exemple d'un ressort éduqué : (A) forme étirée du ressort éduqué dans son état martensitique à température ambiante, (B) forme originelle du ressort dans son état austénitique à une température supérieure à la température M_s	37
Figure 6 - Explication de l'effet mémoire de forme double sens assisté par la contrainte. Exemple d'un ressort : (A) forme étirée sous contrainte du ressort dans son état martensitique à température ambiante, (B) forme originelle du ressort dans son état austénitique sous contrainte à une température supérieure à la température M_s	38
Figure 7 - Explication de la propriété superélastique. Exemple d'un ressort : (A) forme du ressort dans son état austénitique à température ambiante, (B) forme étirée du ressort dans son état martensitique à une contrainte supérieure à la contrainte M_s	39
Figure 8 - Explication des propriétés amortissantes des AMFs. Exemple d'un ressort biphasé à température ambiante : (A) forme libre du ressort dans son état biphasé $M+A_1$, (B) forme légèrement étirée du ressort dans un état biphasé $M+A_2$ (avec $A_2 > A_1$).	40
Figure 9 - Utilisation des AMFs par secteurs (8a) et par effet (8b)[6].	40

Figure 10 - Diagramme d'aide au choix d'un activateur en fonction du rapport Puissance/Masse versus Masse (Mavroidis et al. 1999).....	41
Figure 11 - Pseudo diagramme ternaire de trois alliages binaires, proposé par Ye et Wang [59].....	48
Figure 12 - Représentation de la distorsion de la maille dans différents mélanges métalliques : a) dans un métal pur, b) dans un alliage binaire conventionnel de type acier, c) dans un alliage binaire équiatomique, d) dans un alliage quinaire équiatomique à haute entropie (inspiré de Zhang et al. 2014 [62])	51
Figure 13 - Critères d'équivalence et niveaux d'acceptation. Exemple : (en vert) le tantale qui peut remplacer totalement le niobium, (en rouge) le manganèse qui ne remplace convenablement aucun élément.....	58
Figure 14 - Cartographie des équivalents participant à la transposition d'un AMF en HE-AMF (Peltier et al. 2021 [85]).....	59
Figure 15 - Classification des éléments alphas, bêtas et neutres (Combres et al. 1995 [86]).....	60
Figure 16 - Evolution de la structure de trempe en fonction de la concentration en éléments bêtas [86] dans les alliages de titane.....	61
Figure 17 - Influence de la teneur en Ni sur la température Ms des alliages NiTi (Frenzel et al. 2010 [9]).	63
Figure 18 - Influence du facteur Cv sur la température Ms des alliages de base NiTi (Frenzel et al. 2013 [102]).....	64
Figure 19 - Influence de la teneur en Nb, Zr et Ta sur la température Ms des alliages TiNb, TiNbZr et TiNbTa (Kim et al. 2004 [106]).	64
Figure 20 - Résumé des premiers travaux de Firstov et al. 2015 [81] sur les HE-AMFs : a) Diffractogrammes des phases en présence dans les alliages TiHfZrNiCu, TiHfZrNiCoCu, TiHfZrNiCo, et TiHfZrCoCu b) Diagramme pseudo-ternaire délimitant les compositions martensitiques à température ambiante (tracé discontinu en rouge).	66
Figure 21 - Présentation du creuset froid et de son environnement.....	70
Figure 22 - Détails des étapes d'élaboration par creuset froid sous atmosphère contrôlée : a) Charge initiale des différents métaux purs, b) e) et h) Fusion de la charge, c) et f) Refroidissement du lingot dans le creuset froid, d) et g) Retournement de la charge, i) Coulée en lingotière de l'alliage (Peltier et al. [109]).....	71
Figure 23 - Exemple schématique des différentes phases possibles lors d'un traitement thermomécanique adapté aux AMFs	73

Figure 24 - Diagramme binaire d'un AMF : Evolution de la température de transus béta en fonction de la teneur de l'élément Y dans l'élément X (Peltier et al. [54]).....	74
Figure 25 - Four de traitement thermique à ampoule permanente conçu et adapté aux alliages de titane (dépôt de brevet en cours).	75
Figure 26 - Prototype du simulateur de traitement thermique adapté aux échantillons de très petite taille pour les analyses en calorimètre dépôt de brevet en cours).	76
Figure 27 - Modifications apportées au creuset froid afin de produire des traitements thermiques à très haute températures, a) Vue d'ensemble, b) Creuset droit et doigt de coulée renforcé, c) Système d'éjection et de trempe.....	77
Figure 28 - Transformation des lingots par laminage : a) passage successif d'un fil dans les rouleaux à gorges de différentes tailles, b) Section initiale d'une billette et section finalisée d'un fil après laminage (Lohmuller et al. [110], Peltier et al. [85]).	78
Figure 29 - Analyse optique de la martensite sur l'alliage (TiHfZr)50Ni25Cu25 : a) Microscope Zeiss, b) Martensite observée à l'aide de filtres Nomarsky.	80
Figure 30 - Diffractomètre à rayons X : a) Echantillon placé dans le goniomètre, b) Diffractogrammes des deux états métallurgiques de la transformation martensitique.....	80
Figure 31 - Les différentes maille cristallographiques et leurs paramètres associés.	81
Figure 32 - Analyses au MEB d'un HE-AMF : a) Le MEB Supra40, b) La martensite révélée par la technique de l'EBSD. La composition chimique de l'alliage : c) ponctuellement en pointant une des phases en présence, ici la martensite, d) sur la globalité de l'échantillon.....	83
Figure 33 - Audiogramme des phases en présence dans un NiTi 508; a) Son sourd de la martensite, b) Son cristallin de l'austénite.	84
Figure 34 - Zone d'intérêt déterminée par le test de la résonance.....	85
Figure 35 - Essai mécanique : a) Machine universelle ZWICK Z500, b) Description d'un essai de traction sur un alliage superélastique.....	86
Figure 36 - Flexion 3 points : a) Eprouvette non sollicitée avant l'essai, b) Déformation de l'éprouvette lors de l'essai.	87
Figure 37 - Schéma du montage utilisé pour tester l'EMDSA des HT-AMFs (Peltier et al. [109]).....	88
Figure 38 - Analyse DSC d'un AMF : a) Machine Setaram et son environnement, b) Courbe issue de l'analyse montrant les températures des points de transformation d'un alliage NiTi.....	90
Figure 39 - Thermogrammes des deux états AC et ST de l'alliage (TiHfZr)50(NiCu)50.....	93
Figure 40 - Diffractogrammes des deux états AC et ST de l'alliage (TiHfZr)50(NiCu)50.....	94
Figure 41 - Elaboration d'un HE & HT AMF : (a) (TiHfZr)50(NiCu)50 AC, (b) Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23 AC, (c) Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23 ST + WQ.	95

Figure 42 - Thermogramme de alliages à mémoire de forme à haute température : Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23 (trait plein) et Ni49Ti33Zr18 (trait pointillé).	98
Figure 43 - Diffractogrammes des alliages à mémoire de forme à haute température : Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23 (trait plein) et Ni49Ti33Zr18 (trait pointillé).	99
Figure 44 - Etude MEB des alliages à mémoire de forme à haute température : a) Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23, b) Ni49Ti33Zr18.....	100
Figure 45 - Détermination de l'effet mémoire de forme à haute température : a) Schéma de l'EM sous contrainte, b) Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23 (trait plein) et Ni49Ti33Zr18 (trait pointillé).	101
Figure 46 - Courbes DSC des deux alliages lors de la fatigue thermique : (a) cycle 1, (b) cycle 50, (c) cycle 200, (d) Evolution de l'enthalpie.....	102
Figure 47 - Evolution des courbes DRX des deux alliages pendant la fatigue thermique : (a) NiTiZr, (b) TiHfZrNiCu.....	103
Figure 48 - Distribution des phases dans l'alliage ternaire NiTiZr en fonction du nombre de cycle : (a) 1er cycle, (b) 50 cycles, (c) 200 cycles.	104
Figure 49 - Distribution des phases dans l'alliage à haute entropie TiHfZrNiCu en fonction du nombre de cycle : (a) 1er cycle, (b) 50 cycles, (c) 200 cycles.	104
Figure 50 - Effet mémoire à haute température des deux alliages en fonction du nombre de cycle en fatigue thermique : a) Ni49Ti33Zr18, b) Ti16Hf19Zr15Ni27Cu23.....	106
Figure 51 - Applications récentes des AMFs dans le milieu aérospatial : a) Miniaturisation des actionneurs et des charnières des CubeSats (Nimesis Technology), b) Roues de Rover tissées en fil d'AMFs [130], c) Nouvelle combinaison de contention BioSuit [131].....	108
Figure 52 - Présentation des équivalents potentiels : a) Schéma de transposition d'un alliage binaire Ti-Nb en alliage quinaire (TiHfZr)(NbTa), b) Cartographie des éléments d'équivalence des composants principaux.	112
Figure 53 - Traitement thermomécanique des différents alliages de l'étude : a) Laminage, recuit et état final ; b) Géométrie initiale et finale ; c) Schéma des rouleaux	117
Figure 54 - Détermination des points de transformation ; a) Méthode directe par DSC, b) et c) Méthode indirecte par essais de traction en température (Ellay et al. [140]).	120
Figure 55 - Détermination de la température Ms en °C en fonction de la teneur en élément Nb.	121
Figure 56 - Module de Flexion : a) Fil libre pour l'étude sans contrainte, b) Fil en flexion pour l'étude sous contrainte, c) Face utilisée pour l'étude en DRX, d) Face utilisée pour l'étude en MEB.....	122
Figure 57 - Diffractogrammes de l'alliage Ti-26-like dans son état ST : a) Fil libre, b) Fil déformé en flexion.	123

Figure 58 - Analyse MEB : a) Fil libre, b) Fil déformé en flexion.....	124
Figure 59 - Présence de martensite dans les zones de fortes déformations d'un éprouvette de Ti-26Nb-like sollicitée en flexion 3 points.....	124
Figure 60 - Caractérisation du comportement SE à différentes températures : présentation du module de flexion 3 points.....	125
Figure 61 - Essais de flexion trois points des alliages étudiés à température ambiante, pour deux états métallurgiques.....	127
Figure 62 - Essais de flexion trois points des alliages étudiés à -40°C, pour deux états métallurgiques.....	128
Figure 63 - Essais de flexion trois points des alliages étudiés à 200°C, pour deux états métallurgiques.....	129
Figure 64 - Résultats de l'essai de fatigue de flexion à trois points à 200°C à différents cycles, pour l'alliage Ti-26Nb-like (a, b) et pour l'alliage NiTi (c, d).	131
Figure 65 - Observations MEB de la microstructure après les essais de fatigue thermique à faible nombre de cycle pour l'alliage de Ti-26Nb-like (a, b) et l'alliage NiTi (c, d).	133
Figure 66 - Résumé des essais de flexion 3-points sur la gamme de température étudiée.	135
Figure 67 - Résumé des essais de fatigue à faible cycle en flexion 3-points à 200°C.....	136
Figure 68 - Thermogrammes des trois alliages produits, homogénéisés et mis en solution pour compléter la base de données. En bleu, Ni _{50,6} Ti _{49,4} -like ; en rouge, Ti ₇₇ Nb ₃₃ -like ; en vert, Ni ₅₀ Ti ₅₀ -like.....	141
Figure 69 - Courbe de corrélation comparant les deux températures Ms (calculées versus expérimentales) pour les 16 alliages HE-AMFs étudiés. On peut noter que les prédictions s'ajustent bien à une fonction linéaire avec les valeurs expérimentales ($R^2=0,981$).	147
Figure 70 - Analyses des thermogrammes des deux alliages produits, homogénéisés et mis en solution pour valider la base de données. En trait plein, Ni ₄₀ Ti ₆₀ -like ; en pointillé, Ni _{39,6} Ti _{60,4} -like.....	149
Figure 71 - Alliages de validation placés sur la courbe de corrélation des deux températures Ms (calculées versus expérimentales). Les coordonnées des deux nouveaux alliages s'ajustent bien à la fonction linéaire introduite par l'équation (7).....	150

Introduction générale

Depuis la nuit des temps, l'homme entretient une relation particulière avec la métallurgie [1]. Les premiers métaux reconnus par l'homme ont été le cuivre et l'or que l'on trouvait dans la nature à l'état de métal (dit natifs) et non de minerai. Les hommes commencèrent donc par transformer le cuivre natif par martelage à froid puis plus facilement encore à tiède : le savoir-faire de la métallurgie naissait [2]. Bien plus tard, l'homme s'aperçut que les métaux pouvaient fondre et qu'il était possible de les mouler. L'âge du bronze et des premiers alliages humains s'étend sur une longue période qui se termine vers -1000 ans avant JC avec la découverte des bas fourneaux qui permettent de réduire le minerai de cuivre. L'Age du fer commence à la fin de l'Age de bronze et la métallurgie se transforme radicalement. Le travail de l'acier et des fontes (la sidérurgie) commence avec l'utilisation des énergies naturelles à travers les moulins à eau et à vent afin d'assurer la soufflerie nécessaire à l'utilisation des hauts fourneaux [3–5]. La sidérurgie connaît son plus fort développement à la fin du XVIIIe siècle. La production en masse d'acier permit la réalisation de machines à vapeur et le début de la révolution industrielle.

L'homme a toujours su développer de nouveaux alliages en fonctions de ses appétits de conquête et de ses besoins industriels et militaires. En ajoutant plusieurs éléments à un alliage prédéfinis, certaines propriétés initiales de l'alliage peuvent être améliorées et d'autres propriétés peuvent être ajoutées. En additionnant du carbone au fer pur, les aciers acquièrent une plus grande résistance mécanique. Grâce à l'ajout de chrome, les aciers deviennent inoxydables. Ainsi, la très grande majorité des alliages utilisés dans l'industrie sont basés sur un élément majoritaire de référence avec des ajouts mineurs d'éléments d'alliage. Le bon équilibre mécanique des concentrations n'est cependant pas facile à trouver car il faut éviter la formation de phases fragiles.

Des aciers à fortes valeurs ajoutées nommés TWIP pour « TWinning Induced Plasticity » et TRIP pour « Transformed Induced Plasticity » ont été développés à la fin du XIXème siècle par Sir Hadfield [6, 7]. Ces aciers ont une résistance mécanique élevée combinée à une bonne aptitude à la déformation plastique facilitant la mise en forme à froid et conduisant à une réduction de l'épaisseur et de la masse des pièces. Les aciers à

effet TRIP et TWIP sont essentiellement constitués de fer (Fe) comme élément de base, de manganèse (Mn), de carbone (C), d'aluminium (Al) et de silicium (Si).

Le début du XXème siècle s'accompagne de la découverte d'une nouvelle propriété métallurgique que l'on nommera bientôt effet mémoire de forme. Ölander et al. découvrent le comportement pseudoélastique de l'alliage binaire Au-Cd en 1932 [8]. Peu après, Greninger et Mooradian observent la transformation réversible d'une phase martensitique en fonction de la température sur un alliage binaire Cu-Zn [9]. 20 années s'écoulent avant que l'effet mémoire, intrinsèquement lié au comportement thermoélastique de la phase martensite, soit décrit par Chang et Read [10]. L'alliage Ni-Ti a été développé pour la première fois en 1963 par le Naval Ordnance Laboratory et commercialisés sous le nom de Nitinol® (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory). William Buehler, son concepteur, découvre les propriétés remarquables de cet alliage par accident [11, 12]. Actuellement, c'est encore l'alliage à mémoire de forme (AMF) le plus utilisé dans l'industrie.

L'avantage de ces alliages est leur niveau élevé de déformation réversible pouvant atteindre 30% pour certaines compositions, soit 60 fois celle de l'acier à haute limite d'élasticité. Ces alliages ont aussi des inconvénients comme une limite d'élasticité faible (comprise entre celle de l'acier et celle de l'aluminium). Le coût élevé de production et l'exigence des traitements thermiques des AMFs rendent difficile leur mise en œuvre et sont des freins à leur utilisation. En conséquence, ces matériaux doivent être utilisés dans des applications précises où les propriétés superélastiques, l'effet amortissant ou l'effet mémoire de forme seront exploités. Les AMFs souffrent aussi de limitations pratiques rendant délicate leur utilisation industrielle. Les difficultés rencontrées dans la conception d'actionneurs à base d'AMFs consistent à surmonter leurs nombreuses limites, notamment une fréquence d'actionnement, une contrôlabilité et rendement énergétique trop faibles. Les actionneurs AMFs sont généralement activés thermiquement via le chauffage par effet Joule. La désactivation de l'actionneur est plus longue car elle se produit par transfert de chaleur dans l'environnement sans refroidissement forcé. Par conséquent, le fonctionnement de l'actionneur est dissymétrique. Si le temps d'actionnement est relativement rapide, le temps de désactivation lui est beaucoup plus lent. Plusieurs méthodes ont été proposées pour

réduire ces écarts de temps trop longs à la désactivation notamment en optant pour l'utilisation d'une famille d'AMFs dont la transformation de phase martensitique s'opère à plus haute température : les HT-AMFs. En raison de l'augmentation des températures de transformation, le courant requis pour obtenir une force d'actionnement donnée est augmenté mais la désactivation du système est plus rapide car l'écart entre la température ambiante et les hautes températures est plus élevé diminuant ainsi la dissymétrie thermomécanique. Malheureusement, les HT-AMFs actuels ont une tenue en service plus réduite comparativement aux AMFs. Ils sont sujets à une fatigue structurelle et à une fatigue fonctionnelle dues aux dommages microstructuraux lors des chargements cycliques thermo-mécaniques à haute température. Ces deux types de fatigues aboutissent inexorablement vers la perte de l'effet mémoire ou de la superélasticité au cours du temps.

En 2004 émerge un nouveau concept d'alliage dit à « haute entropie » basé sur l'idée d'un mélange d'au moins cinq éléments dont la concentration reste équiatomique [13]. Etrangement, pour certaines de ces compositions particulières, les alliages présentent une phase unique avec une structure cristalline simple et monophasée. Les premières études ont mis en évidence un grand potentiel pour cette nouvelle famille de matériaux telles qu'une haute résistance mécanique issue de la distorsion naturelle de la maille cristallographique, une grande stabilité thermique liée à la diffusion ralentie et l'addition de plusieurs propriétés grâce à l'effet cocktail. Le concept d'alliages à haute entropie (AHEs) permet alors d'explorer un champ de combinaisons infini si on s'affranchit de la définition équiatomique des compositions ouvrant ainsi une toute nouvelle voie d'exploration scientifique qui suscite naturellement un intérêt croissant compte tenu des performances escomptées. De nouvelles études expérimentales visent à comprendre l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des éléments constituant l'alliage et de la concentration de chacun de ces éléments. La plupart des compositions étudiées dans la littérature scientifique est basée sur le mélange des métaux de la quatrième période du tableau périodique des éléments (Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Al), ou des éléments réfractaires (Ti, Hf, Nb, W, Zr, Ta). Dans le cas des alliages à haute entropie qui est un cas d'étude récent, le mélange de plusieurs éléments en forte concentration produit un système multi-composants dont la prédiction et la description sont rendues difficiles par le manque d'outils mathématiques et numériques relatant ces nouveaux alliages. En effet, les diagrammes de phases des alliages binaires et ternaires sont décrits et détaillés

pour la majorité des domaines de compositions et aident à la compréhension de ces mélanges. Les méthodes numériques THERMOCALC et CALPHAD sont des outils mathématiques incontournables en métallurgie. Ces méthodes collectent les informations expérimentales d'un alliage afin de nourrir un modèle mathématique dont les paramètres ajustables permettent de prédire de manière fiable l'ensemble des phases et leurs propriétés. Malheureusement, dans le cas des alliages contenant quatre éléments ou plus, il existe encore trop peu de données thermodynamiques permettant la compréhension de ces alliages.

Le présent travail de recherche constitue une contribution au domaine. Il vise à élaborer puis à caractériser des AMFs combinant les effets liés à la transformation de phase réversible austénite/martensite à haute température (HT) et les effets de la haute entropie (HE). L'effet HT permettra l'utilisation d'AMFs à haute température et conduira à un fonctionnement symétrique de l'actionneur dans les phases d'activation et de désactivation. L'effet HE contribuera à améliorer la tenue en fatigue structurelle et fonctionnelle des AMFs. Afin de répondre à ces enjeux technologiques et aux défis scientifiques portant sur le développement et l'analyse d'alliages HE&HT-AMFs, il est important d'explicitier l'organisation du manuscrit et synthétiser les objectifs poursuivis dans ses cinq chapitres.

Premièrement, un état de l'art sur les deux familles d'alliages, à mémoire de forme et à haute entropie, sera présenté. Les AMFs seront détaillés en fonction du niveau d'entropie des différents alliages (basse et moyenne entropie), de leur famille respective (base Cu, base Fe ou base Ti) ainsi que de leur classe de températures de transformation (AMFs ou HT-AMFs). A la fin de ce chapitre, une synthèse est présentée concernant des travaux menés par les précurseurs de la conception de ces alliages HE&HT-AMFs comme le professeur Ukrainien Georgiy Firstov de l'Institute for Metal Physics [14] et le professeur Américain Ibrahim Karaman de Texas A&M University [15].

Dans le second chapitre, les techniques expérimentales utilisées dans ces travaux sont présentées et appliquées afin d'étudier ces nouveaux systèmes à mémoire de forme et à haute entropie. Bien entendu, des moyens conventionnels ont été nécessaires comme la

diffraction des rayons X, la microscopie optique et la microscopie électronique, les analyses chimiques et les essais mécaniques. L'étude des HE&HT-AMFs n'en est qu'à ses balbutiements et de nouveaux moyens de production et d'analyses ont dû être mis au point afin de libérer les verrous techniques et scientifiques découverts au fil de l'eau de ces travaux de thèse. Dans ce chapitre, les nouveaux moyens techniques mis en œuvre seront présentés et leur utilisation sera justifiée.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude thermodynamique d'un alliage de type NiTi-Like à haute entropie. Pour ce faire, nous proposons l'étude initiale de l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ (% atomique) développé et étudié en 2015 par Firstov et al. [16]. Cette étude préliminaire débouchera de manière impromptue sur la création et l'étude d'un tout nouvel alliage $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ (% atomique) dont l'effet mémoire se déclenche au-dessus de 150°C. Dans ce chapitre, la tenue en service à haute température du HE&HT-AMF quinaire $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ sera comparée avec celle de l'alliage HT-AMF ternaire NiTiZr. Ces deux alliages seront soumis simultanément à de nombreux tests et nous comparerons ainsi leurs microstructures et les phases en présence à la fin de chacune des étapes. Ainsi, il sera possible de déterminer si les effets liés à la HE préserve les HT-AMFs et améliore leur tenue en fatigue.

Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude d'un alliage superélastique à haute température. Pour ce faire, nous étudierons une composition unique non issue de la littérature pionnière. En se basant sur nos travaux antérieurs sur les alliages TNTZ biomédicaux (Ti, Nb, Ta, Zr) [17–19], nous avons développé un alliage à haute entropie de type TiNb-like de composition $\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{25}(\text{NbTa})_{26}$ (% atomique). La mise en forme à froid de cet alliage se révélera tout à fait surprenante permettant de fabriquer du fil par laminage à froid. Cet alliage sera ensuite testé mécaniquement en flexion 3-points sur une large gamme de température (-40°C à 200°C) afin d'éprouver ses capacités superélastiques.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre présentera le rôle que jouent les éléments d'alliage (Al, Co, Cu, Fe, Hf, Nb, Ni, Pd, Ta, Ti, Zr) sur l'évolution des températures de transformation de phase dans les HE-AMFs. Ce rôle est déterminé par un système

d'équations surdéterminé permettant de résoudre une matrice construite à l'aide des données de la littérature scientifique et des données issues de ces travaux de thèse. A la fin de ce chapitre deux nouveaux alliages en l'occurrence $\text{Ti}_{27,4}\text{Hf}_{17,4}\text{Zr}_{15,2}\text{Ni}_{26,5}\text{Cu}_{6,4}\text{Co}_{6,9}$ et $\text{Ti}_{27,5}\text{Hf}_{17,5}\text{Zr}_{15,3}\text{Ni}_{26,6}\text{Cu}_{12,9}$ (% atomique) seront élaborés afin de vérifier la robustesse de la formulation proposée.

Une conclusion en deux temps clôture le présent manuscrit. Les principaux éléments et les résultats expérimentaux marquants sont synthétisés afin de mettre en exergue l'apport scientifique de ces travaux. Les développements dégagés par les résultats obtenus sont ensuite présentés comme potentielles perspectives ouvrant ainsi la voie vers de futurs travaux dans la thématique des AHEs et des HE&HT-AMFs.

Chapitre 1- Revue bibliographique : des AMFs usuels aux HE-AMFs

Le chapitre I présente un état de l'art sur les alliages à mémoire de formes (AMFs), notamment ceux destinés à une utilisation à haute température. Après un court rappel sur les principales caractéristiques de ces différents matériaux, nous présentons l'utilisation des AMFs, leurs applications connues, les avantages de ces métaux intelligents ainsi que leurs limites. Dans un second temps, ce chapitre s'attachera à la présentation des alliages à haute entropie (AHEs) en commençant par les propriétés particulières de ces alliages et les différents critères de formation utilisés lors de la conception et l'élaboration de ces alliages. Un court paragraphe clôturera ce chapitre en relatant l'historique et l'état de l'art des alliages à mémoire de forme qui sont aussi à haute entropie (HE-AMFs).

1. Les alliages à mémoire de forme

1.1. Introduction

Les AMFs présentent des comportements tout-à-fait particuliers par rapport aux alliages métalliques usuels qui permettent de les qualifier de matériaux « intelligents » (SMART materials) car ils réagissent de manière réversible aux stimuli de leur environnement thermomécanique. Ces propriétés sont dues à un changement de phase à l'état solide du matériau s'opérant à l'échelle du réseau cristallin. L'état cristallographique d'un AMF dépend de la température d'utilisation du matériau (T_U). Par convention :

- la phase à haute température est appelée austénite ou phase austénitique (A)
- la phase à basse température est appelée martensite ou phase martensitique (M).

Les phases austénitique et martensitique dans les AMFs sont des phases métastables, il est très facile de passer d'une phase à l'autre par variation lente de la température et/ou de la contrainte contrairement à la martensite présente dans les aciers.

Les AMFs présentent soit l'effet superélastique, soit l'effet mémoire de forme (simple ou double sens) soit de l'effet amortissant (désigné aussi comme effet caoutchoutique) [20, 21]. Ces propriétés permettent aux AMFs de répondre à un large éventail d'applications dans de nombreux domaines comme le biomédical, l'aéronautique et le spatial. C'est l'utilisation de l'effet mémoire de forme des AMFs en tant qu'actionneurs mécaniques activés thermiquement qui est la plus étudiée dans la littérature.

1.2. Transformation martensitique et propriétés thermomécaniques des AMFs

1.2.1. Historique

Les propriétés remarquables des AMFs sont connues depuis les années 30. En 1951, Chang et Read ont démontré la réversibilité de la martensite dans un alliage Au-Cd [10]. En 1938, Greninger et Mooradian ont observé l'effet de mémoire de forme dans les alliages Cu-Zn et Cu-Sn [22]. Toutefois, ce n'est que dans les années 1960 que les AMFs

suscitent un intérêt technologique grâce à la découverte de l'effet mémoire dans un alliage de titane. Buehler et ses collègues du laboratoire d'armement de la marine américaine ont découvert par hasard le changement de phase d'un alliage équiatomique de Ni-Ti, qui sera connu sous le nom de Nitinol (Ni-Ti-Naval-Ordnance-Laboratory) [12]. Dès lors, ses applications sont développées dans différents domaines de la science des matériaux et de l'ingénierie [11, 23, 24]. En variant le pourcentage des composants, il est possible de faire varier la température de transformation de phase dans une plage de 0°C à 100°C [25]. Cet alliage de titane fait preuve d'un effet mémoire plus remarquable que les autres AMFs présents sur le marché, il résiste mieux aux milieux corrosifs que les AMFs à base cuivre et il est déclaré biocompatible dès les années 1980 [26, 27].

1.2.2. Transformation martensitique dans les AMFs

1.2.2.1. Définitions

Avant la découverte de l'effet mémoire de forme, la transformation martensitique était réservée aux transformations de phases dans les aciers [28]. Ce terme décrit la transformation lors de la trempe d'un acier pour donner de la martensite à partir de la phase austénite dite stable à haute température. La martensite a été nommée en l'honneur d'Adolf Martens, un ingénieur allemand qui a fait des observations avec un microscope à un grossissement de 400X sur des aciers dans différents états métallurgiques. De nombreux autres ingénieurs et métallurgistes (dont le géologue anglais Sir Henry Clyfton Sorby [29] et la scientifique française Floris Osmond [30]) ont contribué de manière significative aux premières observations des différentes phases présentes dans l'acier et de leur formation, mais c'est à Martens que revient le droit de donner son nom à la martensite [31]. Une définition plus générale a été établie en 1979 [32–34], c'est une transformation de phase displacive du premier ordre, sans diffusion, et caractérisée par une déformation homogène du réseau cristallin. Cette déformation est constituée principalement par un cisaillement. La cinétique de transformation et les microstructures obtenues sont dominées par l'énergie de déformation. Par extension, les termes austénite, martensite et transformation martensitique ont été généralisés à un grand nombre d'alliages dont les transformations de phase possèdent certaines caractéristiques similaires à celle des aciers. Dans les AMFs de type NiTi, l'austénite est stable au-dessus

d'une température de 800°C mais elle peut être maintenue à température ambiante grâce à une trempe sévère. On parlera alors de phase métastable.

La Figure 1 montre le diagramme d'état, donnant l'état de l'AMF en fonction de la température et de la contrainte. Un AMF est caractérisé par 4 températures de transformation :

- martensite-start (M_s) et martensite-finish (M_f) pour la transformation de A vers M au refroidissement.
- austenite-start (A_s) et austenite-finish (A_f) pour la transformation de M vers A au chauffage.

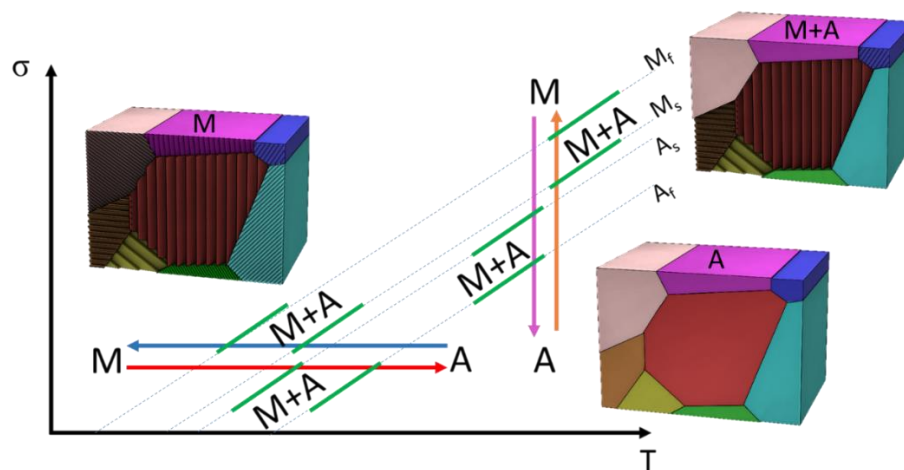


Figure 1 - Diagramme d'état montrant les différentes activations du changement de phase réversible entre l'austénite et la martensite : (en rouge et bleu) passage de l'austénite à la martensite induit par la température, (en orange et violet) passage de l'austénite à la martensite induit par la contrainte.

La Figure 2 traduit un cycle de transformation martensitique et fait apparaître un décalage en température entre la phase de refroidissement et la phase de chauffage ; ce décalage est appelé hystérésis. La transformation de M vers A s'opère à plus haute température que la transformation directe de A vers M. La croissance de la martensite est progressive au cours du refroidissement. Cette hystérésis représente l'énergie de frottement irréversible dissipée pendant la transformation. La valeur de l'hystérésis influence les caractéristiques de la transformation et, par conséquent, le comportement

des actionneurs en AMF, surtout au refroidissement. On parle alors de trois niveaux d'hystérésis :

- L'hystérésis est faible quand elle est comprise entre de 0 et 40 °C,
- L'hystérésis est conventionnelle quand elle est comprise entre 40 et 80°C
- L'hystérésis est grande quand elle est supérieure à 80 °C. Une importante énergie mécanique est mise en jeu et la réversibilité de la transformation est limitée dans le meilleur des cas voire impossible.

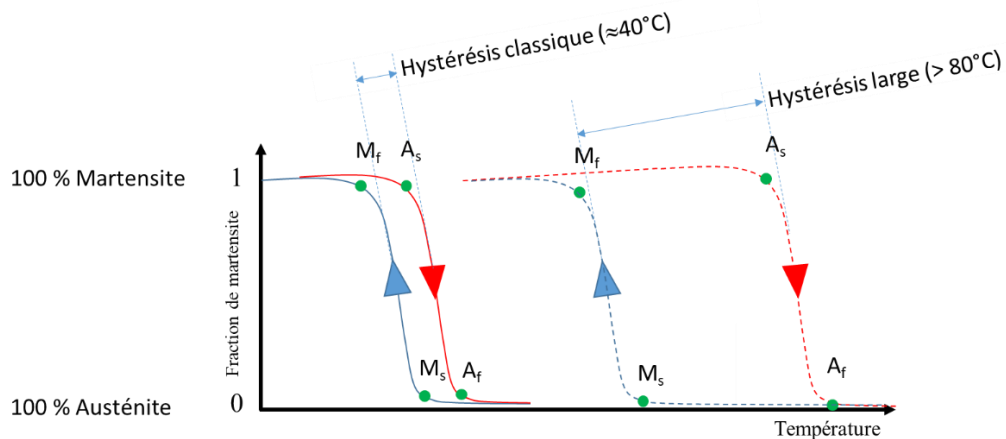


Figure 2 - Fraction de la martensite transformée en fonction de la température.

1.2.2.2. Martensite auto-accommodante

Rappelons que la transformation martensitique correspond à une transformation par cisaillement homogène (transformation déviatorique isochore), et quelle met en jeu deux phases distinctes séparées par une interface commune : cette interface se nomme plan d'habitat. Lors du refroidissement, la martensite croît progressivement dans l'austénite sous forme de plaquettes, appelées variantes. Lors du refroidissement à partir de l'état austénitique, un certain nombre de variantes de martensite se crée avec des orientations différentes de plans d'habitat. Les variantes ont toutes strictement la même structure cristalline mais elles diffèrent par leurs orientations dans l'espace et leurs plans d'habitat avec l'austénite résiduelle. Il existe 24 orientations des variantes de martensite qui sont équiprobables en l'absence de contrainte mécanique lors du premier cycle de transformation de A vers M [35]. Les déformations de toutes les variantes de martensite

se compensent entre elles de telle sorte que le changement de forme macroscopique soit nul. On dit alors que la martensite est auto-accommodante (Figure 3a).

1.2.2.3. Martensite orientée (par l'application d'une contrainte)

Lorsque l'on applique une contrainte mécanique lors du refroidissement de A vers M, certaines variantes sont favorisées par rapport à d'autres, produisant ainsi une déformation macroscopique importante (Figure 3b). Certaines orientations des variantes deviennent dominantes lorsque la contrainte est appliquée. On parlera alors de martensite orientée qui permet d'avoir plus de déformation macroscopique.

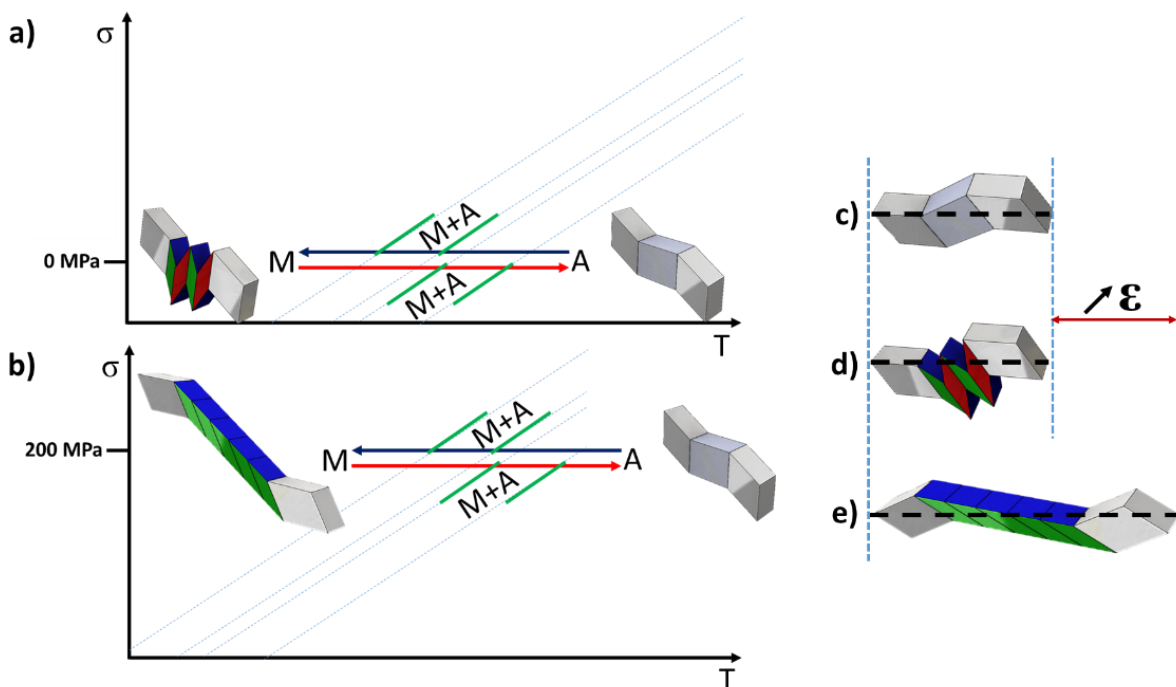


Figure 3 - Orientation des variantes de martensite : a) Transformation martensitique sans contrainte, b) Réorientation des variantes en refroidissement sous contraintes. Comparaison des longueurs des différents états : c) Forme à l'état austénitique, d) Apparition des variantes auto-accommodées dans la forme martensitique, e) Apparition des variantes privilégiées dans la forme martensitique.

1.2.3. Propriétés thermomécaniques des AMFs

Les propriétés thermomécaniques des AMFs sont nombreuses et sont détaillées ci-après.

1.2.3.1. Effet mémoire simple-sens

L'effet mémoire simple-sens est défini comme le recouvrement de forme lors du passage de M vers A par augmentation de température après déformation en phase martensitique. A l'échelle macroscopique, l'effet mémoire de forme simple-sens est illustré à l'aide d'un ressort en AMF sur la Figure 4:

- de A vers B : élongation d'un ressort martensitique à la température ambiante,
- de B vers C : décharge élastique ; le ressort reste allongé dans son état martensitique,
- de C vers D : augmentation de la température ; le ressort reprend peu à peu sa forme lors de la transformation progressive de la martensite en austénite,
- de D vers A : diminution de la température jusqu'à atteindre la température ambiante ; le ressort a retrouvé sa forme originelle.

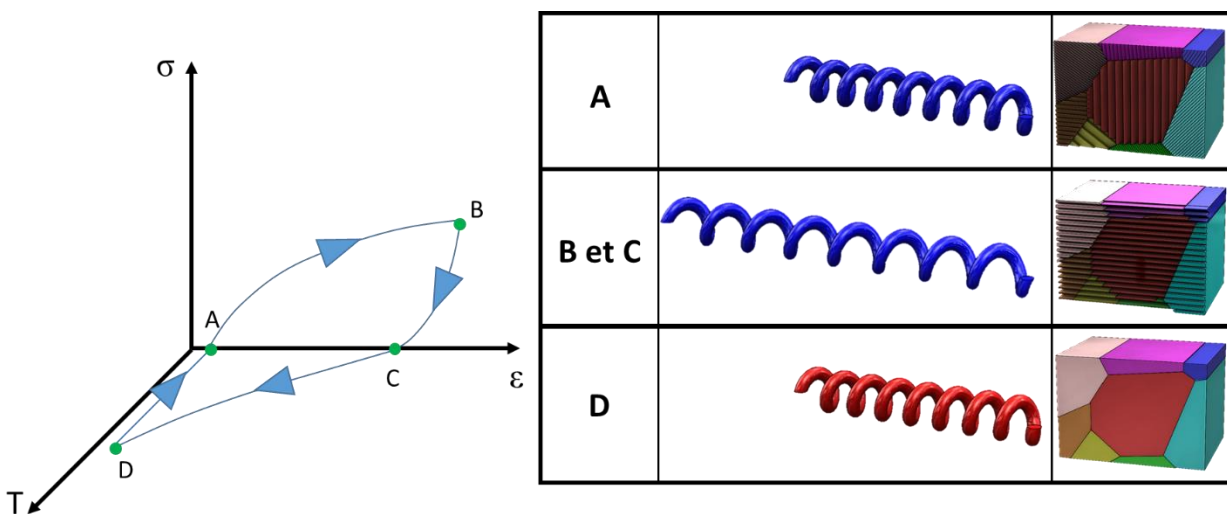


Figure 4 - Explication de l'effet mémoire de forme simple sens : (A) forme originelle du ressort dans son état martensitique à température ambiante, (B) et (C) ressort étiré dans son état martensitique à température ambiante, (D) forme originelle du ressort dans son état austénitique avec une température supérieure à la température M_s .

1.2.3.2. Effet mémoire double-sens

Cet effet traduit le passage de l'austénite à la martensite orientée par simple variation de température, et ceci sans appliquer d'effort mécanique au matériau. Ceci n'est possible que pour des AMFs ayant préalablement subi un cyclage en température à contrainte constante ou un cyclage en contrainte à température constante. Ce cyclage est appelé processus d'éducation et induit des contraintes internes qui favorisent certaines variantes de martensite orientées provoquant ainsi un changement de forme macroscopique. Ces AMFs à effet mémoire double-sens (EMDS) non assisté par une contrainte extérieure sont très peu utilisés dans l'industrie mais trouvent une utilité dans les domaines de la magie et de l'illusion [36]. L'effet mémoire double-sens des AMFs est schématisé sur la Figure 5 :

- de A vers B : augmentation de la température avec une reprise progressive de la forme originelle du ressort dans son état austénitique,
- de B vers A : diminution de la température avec une reprise progressive de la forme éduquée du ressort dans son état martensitique.

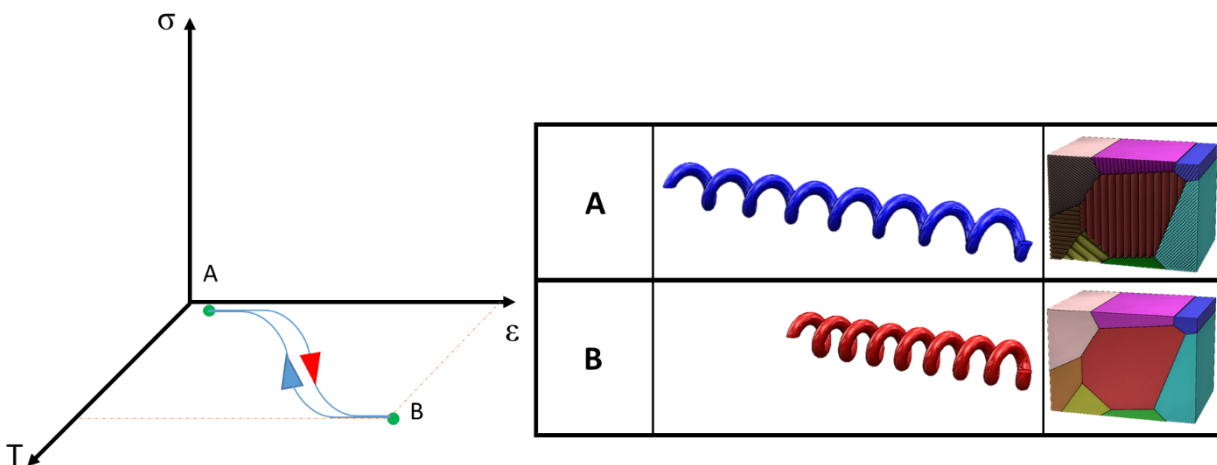


Figure 5 - Explication de l'effet mémoire de forme double sens sans contrainte. Exemple d'un ressort éduqué : (A) forme étirée du ressort éduqué dans son état martensitique à température ambiante, (B) forme originelle du ressort dans son état austénitique à une température supérieure à la température M_s .

1.2.3.3. Effet mémoire double-sens assisté

L'effet mémoire double-sens assisté (EMDSA) des AMFs traduit le passage de l'austénite à la martensite orientée par la variation de température avec une application d'un effort mécanique contrôlé pour que le matériau se déforme au refroidissement lors du passage de A vers M. Le passage de la forme à basse température à la forme à haute température se fait simplement par variation de la température. La Figure 6 montre le trajet correspondant dans le plan contrainte-température et dans le plan déformation-température :

- de A vers B : augmentation de la température avec une reprise progressive de la forme originelle comprimée du ressort dans son état austénitique sous un chargement à contrainte constante,
- de B vers A : diminution de la température avec un allongement progressif du ressort dans son état martensitique sous un chargement à contrainte constante.

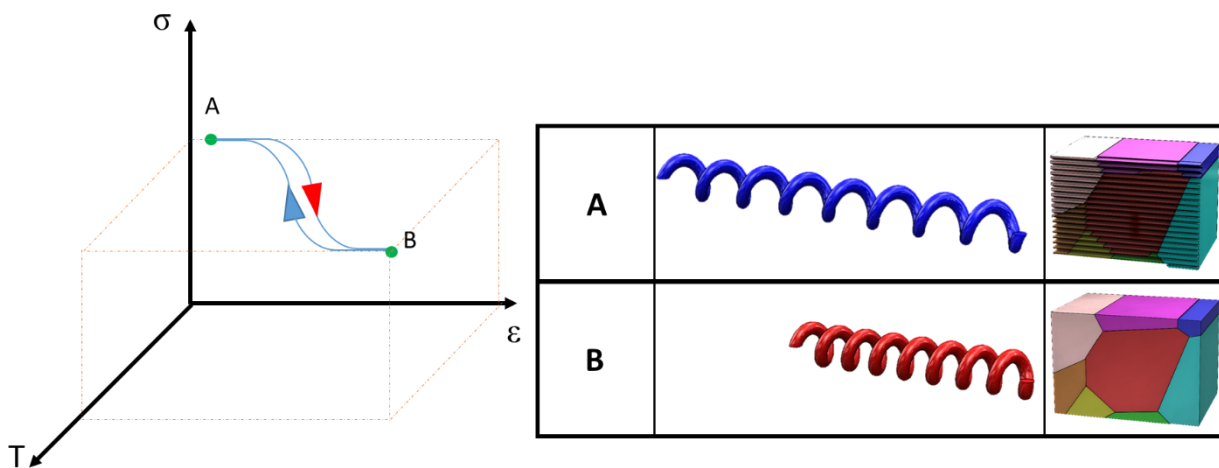


Figure 6 - Explication de l'effet mémoire de forme double sens assisté par la contrainte. Exemple d'un ressort : (A) forme étirée sous contrainte du ressort dans son état martensitique à température ambiante, (B) forme originelle du ressort dans son état austénitique sous contrainte à une température supérieure à la température M_s .

1.2.3.4. Superélasticité

Les propriétés de superélasticité (SE) sont obtenues lorsqu'une contrainte est appliquée à un AMF initialement en phase austénitique. Il est possible de déformer jusqu'à 30% et ceci de manière totalement élastique certains monocristaux d'AMFs cuivreux [37, 38]. Ces valeurs sont bien plus faibles dans le cas des AMFs polycristallins. Les

déformations élastiques réversibles dans l'alliage quasi équiatomique de NiTi sont classiquement de l'ordre de 8% [39]. La Figure 7 montre le trajet dans le plan contrainte-déformation correspondant à la superélasticité d'un AMF :

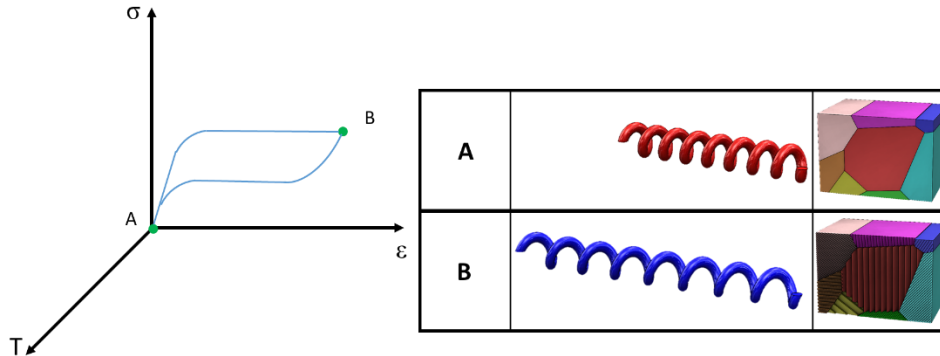


Figure 7 - Explication de la propriété superélastique. Exemple d'un ressort : (A) forme du ressort dans son état austénitique à température ambiante, (B) forme étirée du ressort dans son état martensitique à une contrainte supérieure à la contrainte de transformation.

1.2.3.5. Effet d'amortissement ou effet pseudoélastique.

Les AMFs présentent des propriétés d'amortissement particulières [40]. La phase austénitique offre peu de capacité d'amortissement. La phase martensitique absorbe l'énergie par déformation pseudoplastique grâce au mouvement des interfaces entre les variantes de martensite. C'est lorsque le matériau est biphasé, c'est-à-dire qu'il contient à la fois de l'austénite et de la martensite que les propriétés d'amortissement sont les meilleures grâce aux mouvements des interfaces austénite/martensite (Figure 8). Lors de l'utilisation de cet effet, l'alliage ne se transforme jamais totalement ni en martensite ni en austénite. La déformation réversible de cet effet est alors limitée (de l'ordre de 2% de déformation réversible).

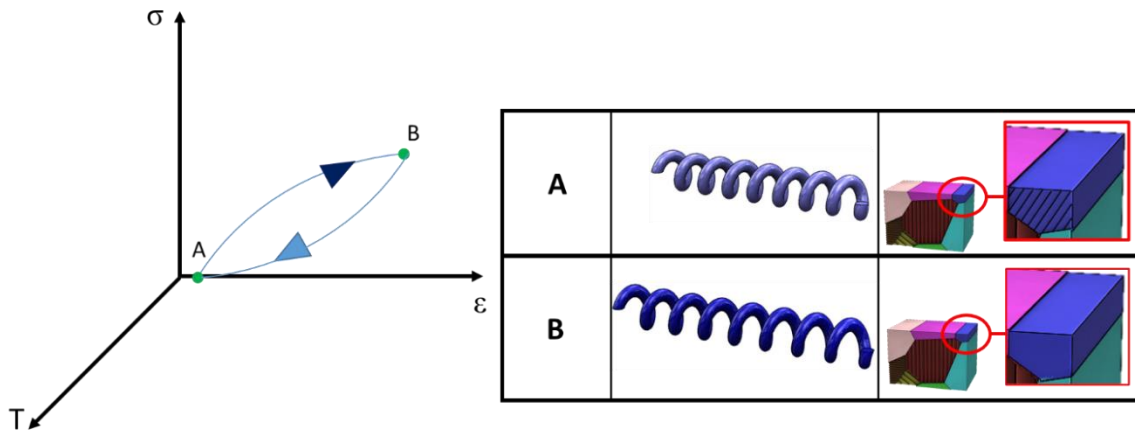


Figure 8 - Explication des propriétés amortissantes des AMFs. Exemple d'un ressort biphasé à température ambiante : (A) forme libre du ressort dans son état biphasé $M+A1$, (B) forme légèrement étirée du ressort dans un état biphasé $M+A2$ (avec $A2 > A1$).

1.3. Applications des AMFs

Les AMFs appartiennent à une classe de matériaux dits adaptatifs et sont capables de remplir de nombreuses fonctions dans des domaines très variés [11, 23, 24]. On peut citer quelques exemples d'utilisation dans certains secteurs comme l'industrie biomédicale (implant, prothèses, agrafes ostéosynthèse, fils guide, arches orthodontiques, stents, corbeilles pour calculs rénaux), l'aéronautique (décalage de fréquences nuisibles, atténuation de bruits), l'aérospatiale (déploiement d'antennes, système de séparation d'étage, roue de rover), l'horlogerie (ressort et balancier de montre), le bâtiment (structure antisismique et volet intelligent). Les applications des AMFs en ingénierie sont très nombreuses [11]. La Figure 9a montre les principaux secteurs d'utilisation des AMFs et la Figure 9b compare l'utilisation des différents effets. Cette étude montre que le domaine médical est le plus demandeur d'AMFs et que c'est l'effet mémoire simple sens le plus utilisé.

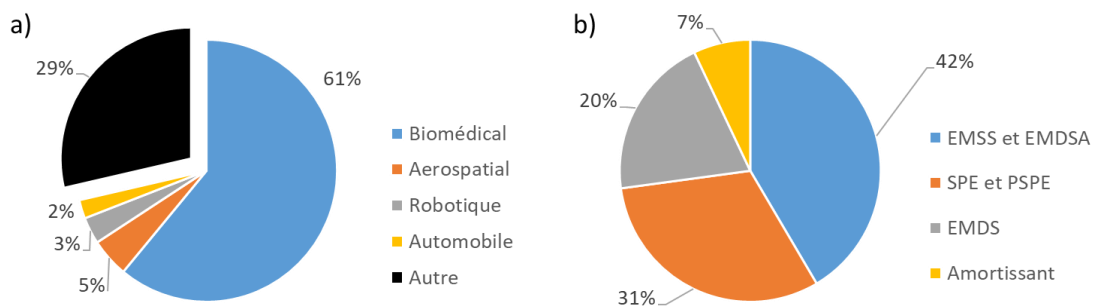


Figure 9 - Utilisation des AMFs par secteurs (8a) et par effet (8b) [11].

La miniaturisation est un avantage avancé dans l'industrie pour l'utilisation des AMFs en tant qu'actionneurs linéaires ou rotatifs. L'objectif de la miniaturisation est de mettre au point des actionneurs qui offrent des performances mécaniques élevées dans un espace limité ; c'est pourquoi les éléments d'actionnement miniaturisés doivent être légers et compacts. Ashby et al. [41] proposent des outils d'aide aux choix de différents actionneurs dont les AMFs et d'autres matériaux SMART. Mavroidis et al. [42] simplifient cette démarche en considérant le rapport puissance/poids en fonction du poids des différents actionneurs. Ainsi, les actionneurs en AMF ont le rapport puissance/poids le plus élevé parmi les technologies légères et donc le plus fort potentiel de miniaturisation (Figure 10).

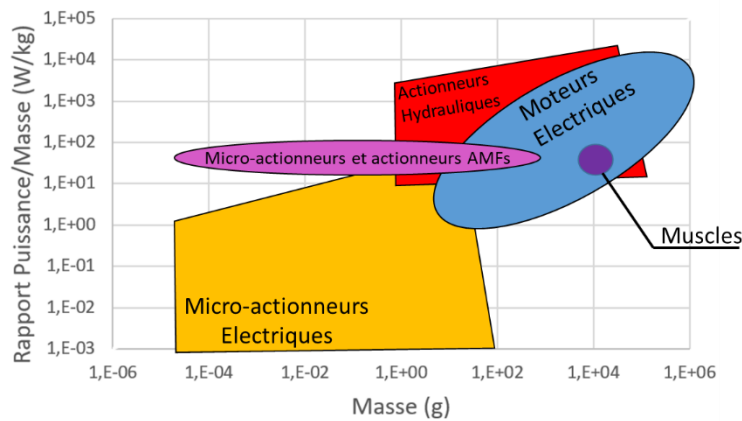


Figure 10 - Diagramme d'aide au choix d'un activateur en fonction du rapport Puissance/Masse versus Masse (Mavroidis et al. [42]).

1.4. Les limites des AMFs

Les AMFs présentent des limites, dont un faible rendement énergétique, qui doivent être soigneusement étudiées et analysées avant d'utiliser les AMFs pour des applications industrielles [43]. Ces inconvénients sont répertoriés dans le Tableau 1. Un actionneur à base d'AMF est un moteur thermique miniature où l'énergie thermique est directement convertie en travail sans autre partie mécanique. Par conséquent, l'efficacité de l'actionneur ne peut pas être supérieure à celle du cycle de Carnot. Les actionneurs AMF fonctionnent à une faible bande passante, ce qui signifie qu'ils sont relativement lents à effectuer un cycle surtout lors de la phase de refroidissement à cause de l'inertie thermique. En effet, le temps de cycle dépend principalement des caractéristiques de transfert de chaleur mis en place pour le système de refroidissement de l'actionneur.

Selon l'environnement, la dissipation de la chaleur peut être problématique notamment dans un environnement à haute température avec une faible convection. Dans ces conditions, le transfert de chaleur vers le milieu environnant lors du refroidissement est très réduit. Pour un environnement à basse température ou/et à forte convection, le transfert de chaleur est amélioré et la fréquence d'utilisation peut être augmentée. Les HT-AMFs peuvent être une réponse à la demande des industriels désireux d'augmenter la fréquence d'utilisation des actionneurs à mémoire de forme. Les AMFs ont une tenue en service plus faible que les alliages conventionnels qui ne sont pas SMART. Afin d'atteindre un nombre de cycle avoisinant 10^6 , il ne doit pas y avoir de changement de phase (zone élastique de l'AMF) ou très peu (déformation inférieure à 1% suivant Tableau 1). Les propriétés telles que, la taille des grains, les défauts et les inclusions sont des facteurs importants qui affectent le comportement en fatigue des AMFs. Dans le cas du Nitinol, Eggeler et al. [44] étudient l'influence de la taille des grains, de la concentration de contraintes aux joints de grains qui conduit à une déformation permanente et à l'initiation de fissures. Mahtabi et al. [45] font l'état de l'art de la fatigue du Nitinol montrant que les microfissures ont tendance à s'amorcer à partir d'endroits où les concentrations de contraintes sont plus importantes, comme les précipités fragiles (Ti_3Ni_4 et Ti_2Ni , les inclusions (carbure TiC et oxyde TiO) ou les porosités, lors de charges cycliques ou de cycles thermiques.

Tableau 1 - Faiblesses et inconvénients des AMFs, inspiré des travaux de Jani et al. [11].

Faible rentabilité énergétique		
Chargement	Rendement (%)	Densité d'énergie (J/kg)
Traction	1,3	446
Torsion	0,23	82
Flexion	0,013	4,6
Faible tenue en service		
Nbre de Cycles	ϵ max (%)	σ max (MPa)
1	8	700
10	6	500
100	4	250
10000	2	140
1000000	1	70
Faible fréquence d'activation des effets mémoires (surtout au refroidissement)		
Méthode de refroidissement		Fréquence (Hz)
Sans dissipateur	Aucune	3
	Augmentation de la contrainte	6
	Utilisation des HTSMA	6
Type de dissipateur	Solide	6
	Air	12
	Graisse	30
	Huile	75
	Glycol	300

1.5. Les AMFs à haute température

La plage d'utilisation en température des propriétés thermomécaniques des AMFs est étendue. On trouve trois zones de température définissant les AMFs :

- de -274°C à -100°C : AMF basse température (BT-AMF) [18]
- de -99°C à 150°C : AMF classique
- de 151°C à 1300°C : AMF haute température (HT-AMF) [19–21]

Cette thèse porte sur les HT-AMFs dont le fonctionnement s'opère au-dessus de 150°C .

Les AMFs à haute température de transformation peuvent simplifier et améliorer l'efficacité de fonctionnement de nombreux composants mécaniques conçus pour fonctionner à des températures supérieures à 100°C , ce qui pourrait avoir un impact sur le milieu de l'automobile, les industries aéronautique et aérospatiale. Pour les applications aérospatiales, l'économie de poids est essentielle et conditionne le choix du type d'actionneur. L'amélioration des capacités à haute température des AMFs est essentielle notamment dans le domaine spatial. Les HT-AMFs ont les attributs nécessaires pour être une technologie efficace pour remplacer de nombreux modèles d'actionneurs aérospatiaux.

Ces HT-AMFs peuvent être classés en trois groupes en fonction de leurs températures de transformation martensitique :

- Premier groupe : les 4 points de transformations sont compris entre 150 et 400°C ,
- Second groupe : les 4 points de transformations sont compris entre 401 et 700°C
- Troisième groupe : la transformation s'opère au-dessus de 701°C .

En plus des températures de transformation élevées, les HT-AMFs doivent également présenter des niveaux de déformation réversibles supérieurs à 2% et une tenue en service de plusieurs centaines de cycles. Ces deux critères deviennent de plus en plus difficiles à satisfaire à mesure que la température d'utilisation (T_u) augmente. La structure

intermétallique de nombreux systèmes HT-AMF ainsi que les coûts élevés des matériaux utilisés posent des problèmes supplémentaires pour la commercialisation des HT-AMFs. Malgré ces difficultés, ces alliages sont de plus en plus étudiés et la littérature scientifique s'étoffe [46–49]. Des progrès ont été nécessaires à toutes les étapes du processus de fabrication et de transformation de ces alliages onéreux mais il est maintenant possible que des alliages tels que TiNiPd et TiNiPt soient utilisés industriellement [50–53].

2. Les AMFs à basse et moyenne entropie

2.1. Les AMFs base titane

Les alliages NiTi sont les AMFs les plus courants, mais ils sont limités dans les applications par une température de transformation basse comprise entre -100°C et 110°C . Les études récentes ont montré que l'addition d'un troisième ou d'un quatrième métal à une base NiTi peut augmenter significativement cette température de transformation tout en conservant une bonne stabilité dimensionnelle. On parle alors de NiTiX ou de NiTiXY (X et Y peuvent être Pt [54], Pd [15, 23, 50, 51, 53, 55–57], Hf [51, 53, 55, 58–60], Zr [59, 61–63] ou Au [48, 53, 59, 64]). Ces changements de propriétés sont associés à la formation de précipités à l'échelle nanométrique.

2.2. Les AMFs base cuivre

La métallurgie des AMFs à base Cu est moins onéreuse que celle des AMFs base titane. L'alliage CuAl est connu pour son effet HT mais aussi pour sa faible stabilité thermique [65]. Comme pour les alliages de type NiTiX, l'adjonction d'un troisième et/ou d'un quatrième élément dans la composition CuAl peut palier à la faible durée de vie des actionneurs en HT-AMFs : ces éléments supplémentaires peuvent être Ni [66], Be [67–69], Co, Cr ou Ni+Be [70].

2.3. Les AMFs base fer

Kajiwara et al. [28] et Dunne et al. [71, 72] ont fait chacun un résumé des AMFs base Fe. Il y a deux groupes différents qui émergent de la littérature :

- ceux dont le comportement ressemble aux AMFs classiques de type NiTi avec des hystérésis faibles (FePt, FePd et FeNiCo)
- les AMFs base Fe avec des hystérésis larges (FeNiC et FeMnSi)

En 2010, Tanaka et al. [73] présentent un alliage Fe–29Ni–18Co–5Al–8Ta–0.01B (% massique) qui montre une déformation réversible de 13% à température ambiante avec une contrainte de transformation de 1200 MPa. En général les AMFs base Fe sont de bons candidats pour les applications utilisant la pseudoélasticité, l'effet caoutchoutique

ou l'effet amortissant. Les avantages des AMFs base Fe sont nombreux : facilité de mise en forme, très peu couteux, soudables et usinables.

Les différentes propriétés et familles des AMFs ainsi que leurs domaines d'applications ont été abordés dans les premières pages de ce chapitre. Il apparait clairement que l'utilisation des AMFs en industrie ouvre de nombreuses perspectives technologiques malgré le large éventail de leurs inconvénients, d'autant plus lors de leur utilisation à haute température. La suite de ce manuscrit se focalise sur l'étude et l'amélioration des propriétés des HT-AMFs dont l'entropie de mélange est considérée comme haute.

3. Les alliages à haute entropie (AHEs)

À la fin du 18^e siècle, le scientifique et métallurgiste allemand Franz Karl Achard mène des recherches sur les alliages complexes composés de 5 à 7 composants en quantités égales (équiatomique). FK Achard est probablement le premier scientifique à avoir entrepris l'étude de ce type d'alliage, c'est pourquoi il est considéré comme l'un des précurseurs de la recherche sur les AHEs. En 1788, Achard publie son livre intitulé "Recherches sur les Propriétés des Alliages Métalliques" [74]. Dans ce livre, il publie les résultats de recherches sur plus de 900 combinaisons différentes d'alliages obtenus à partir des métaux connus à l'époque : fer, cuivre, étain, plomb, zinc, bismuth, antimoine, arsenic, argent, cobalt et platine. FK Achard réalise de nombreuses expériences sur ces alliages, notamment des mesures de densité, de dureté, de résistance et de plasticité. Avec deux siècles d'avance, FK Achard observe que les propriétés des matériaux obtenus diffèrent considérablement de celles des alliages conventionnels.

3.1. Introduction aux AHEs

Les alliages métalliques sont pour la plupart constitués d'un élément principal en forte proportion qui est associé à d'autres éléments présents en plus faible quantité : par exemple donnons Fe-C (% massique) pour l'acier et CuSn (% massique) pour le bronze. La composition précise d'un alliage peut être ajustée en fonction des performances requises par l'ajout d'un troisième ou d'un quatrième élément comme le montre les différences entre deux super alliages de nickel, Incoloy® NiCrFe et Inconel® NiCrFeNbMo [75]. Les comportements recherchés sont la bonne tenue en service à haute température, une résistance à la corrosion accrue, des propriétés mécaniques supérieures. Un diagramme pseudo ternaire présentant le mélange de 3 alliages binaires équiatomiques permet de représenter les catégories d'alliages métalliques traditionnels actuellement utilisés dans l'industrie (Figure 11). Les régions au centre du diagramme sont peu ou pas encore étudiées, ce qui met en évidence la possibilité de réaliser de nouvelles combinaisons et de nouveaux alliages multi-composants [76].

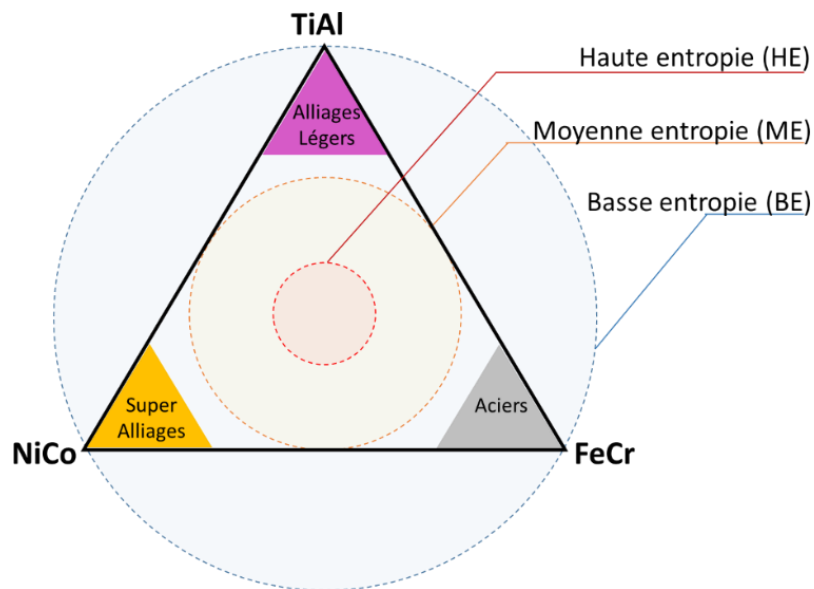


Figure 11 - Pseudo diagramme ternaire de trois alliages binaires, proposé par Ye et Wang [76].

En 2004, Cantor et Yeh définissent un AHE comme étant un mélange équimolaire de 5 éléments [13]. Ces « cocktails » de métaux forment une solution solide remarquablement stable même à haute température. L'explication provient de la thermodynamique de ces multi-composants. En effet, un alliage est d'autant plus stable que l'énergie libre de Gibbs du mélange qu'il constitue est faible. Contrairement aux alliages traditionnels, dans un AHE, c'est l'entropie de l'énergie de Gibbs qui l'emporte sur l'enthalpie. La découverte de ces nouveaux alliages révolutionne la conception des matériaux métalliques classiques et ouvre de nouvelles perspectives d'innovation. Actuellement, l'étude des AHEs est l'un des domaines les plus dynamiques de la recherche en science des matériaux. Les principaux défis et verrous scientifiques concernent la compréhension des méthodes d'élaboration, des microstructures et des propriétés. La plupart des AHEs sont élaborés par fusion des constituants au four à arc.

3.2. Formation et propriétés des AHEs

Parmi les facteurs agissant sur la microstructure et sur les propriétés des AHEs, cinq sont considérés comme étant les plus importants. Ce sont des effets liés à la thermodynamique (entropie et enthalpie), à la cinétique (phase privilégiée) ou alors aux effets structuraux (distorsion de la maille) [77]. Ces différents facteurs peuvent entraîner des conséquences sur les propriétés métallurgiques de ces alliages.

3.2.1. Effet haute entropie

D'une façon générale, il a été constaté par Zhang et al. [78] que les AHEs forment moins de phases différentes à l'inverse des principes établis par la règle des phases de Gibbs sur les alliages conventionnels. En effet, les AHEs montrent sous certaines conditions une tendance à former des solutions solides plutôt que des phases intermétalliques [79, 80]. Cela peut être expliqué par le niveau élevé de l'entropie dans l'alliage qui améliore la solubilité des composants. Les solutions solides possèdent une entropie de configuration plus élevée, due à la répartition aléatoire des éléments et l'augmentation du nombre des composants dans l'alliage contrairement aux phases intermétalliques, dans lesquelles des éléments d'alliage se seraient réorganisés en structures élémentaires ordonnées et favorisées par l'élément majoritaire en présence dans l'alliage sans entropie.

Dès 2006, Yeh et al. [81] expliquent ce phénomène via la relation de l'énergie libre de Gibbs. Un système thermodynamique à l'équilibre, sous conditions isobares et isothermes, essaye toujours de minimiser son énergie de Gibbs afin d'atteindre un niveau énergétique stable. Cette énergie est définie comme suit :

$$G = H - TS \quad (1)$$

avec H : l'enthalpie, T : la température et S : l'entropie.

Dans le cas des alliages, on utilise les différences entre les états élémentaires des différents composants et l'état mélangé :

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (2)$$

ΔG_{mix} représente l'énergie libre du mélange,

ΔH_{mix} représente l'enthalpie du mélange,

ΔS_{mix} représente variation de l'entropie du mélange,

T est la température.

On constate que le terme d'entropie lié à la température rivalise avec l'enthalpie. Comparé à un alliage conventionnel avec une entropie de mélange moindre à une température donnée, ce terme réduit l'énergie de Gibbs et stabilise la phase d'équilibre. A une même température, un alliage conventionnel formera plutôt une structure intermétallique, alors qu'un AHE formera plutôt une solution solide, à la condition que l'enthalpie de mélange ne dépasse pas l'entropie.

L'entropie de mélange évolue en fonction du nombre d'éléments dans un alliage. Elle suit la relation suivante, issue de la loi de Boltzmann, avec c_i la concentration molaire de l'élément i et R la constante universelle des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R * \sum_i^n c_i \ln(c_i) \quad (3)$$

L'évolution logarithmique de ΔS_{mix} incite Yeh [81, 82] à fixer une limite pour le nombre d'éléments dans un alliage à haute entropie. Au-delà de 13 éléments, le gain du terme d'entropie par rapport à l'enthalpie devient insuffisant pour minimiser l'énergie de Gibbs ainsi que pour surmonter les différents autres effets accentués par un nombre croissant d'éléments.

3.2.2. Distorsion de la maille

Contrairement aux alliages conventionnels avec un élément majoritaire formant une matrice et des plans atomiques ordonnés, un mélange équimolaire de minimum cinq éléments différents perturbe la structure cristalline. Avec une répartition parfaitement aléatoire, chaque atome n'est donc plus entouré d'atomes du même élément. Les perturbations et tensions dans la maille peuvent donc être causées par la différence de rayon atomique (R_a) ainsi que les différentes des forces d'attractions entre les éléments.

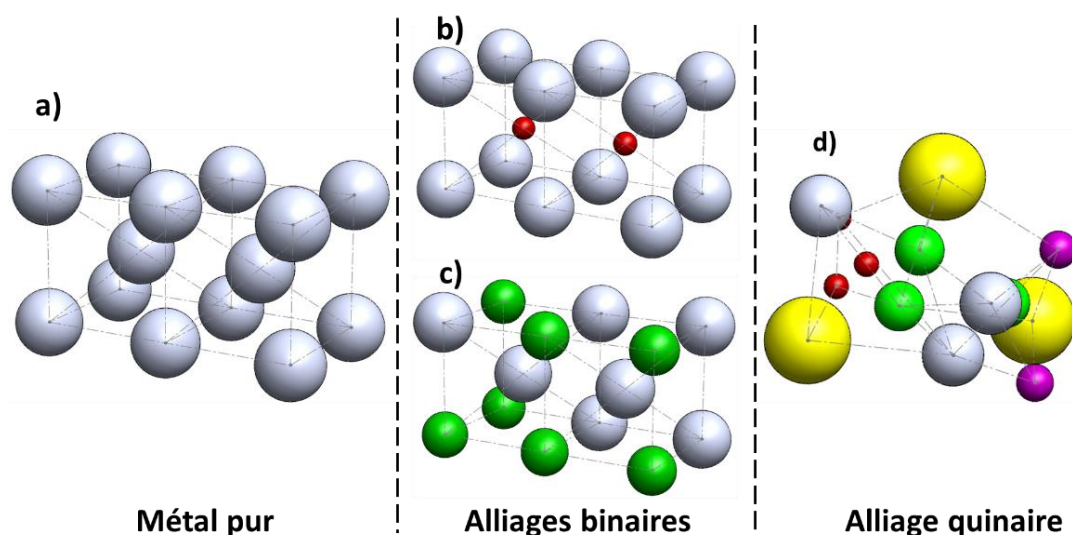


Figure 12 - Représentation de la distorsion de la maille dans différents mélanges métalliques : a) dans un métal pur, b) dans un alliage binaire conventionnel de type acier, c) dans un alliage binaire équiatomique, d) dans un alliage quinaire équiatomique à haute entropie (inspiré de Zhang et al. 2014 [78])

Ces différences causent une distorsion de la maille plus importante que dans des alliages conventionnels (Figure 12) où il y a relativement moins de perturbations. L'influence thermique est réduite car la maille est constamment sous contrainte. Ainsi, l'énergie nécessaire pour activer des changements de phase est plus élevée. A l'échelle macroscopique, ces contraintes causent une dureté plus élevée, jusqu'à rendre les alliages cassants et fragiles. Pour une différence de taille trop grande, la structure cristalline ne peut plus se former lors du refroidissement et passe à une structure amorphe, appelée verres métalliques [83].

3.2.3. Diffusion ralentie

Une maille déformée a également pour conséquence d'entraver la diffusion d'atomes à travers celle-ci. La structure cristalline ordonnée d'un métal pur facilite la diffusion le long des emplacements atomiques ainsi que la diffusion interstitielle, qui est ralentie par les tensions dans la maille d'un AHE. Pour la plupart des changements de phase dans un alliage, la diffusion est un aspect important afin d'atteindre un équilibre stable, déterminant la microstructure et les propriétés. Lors d'un refroidissement, les atomes, n'ayant pas suffisamment d'énergie ni de place pour diffuser à travers la maille pour former leurs structures d'équilibre, restent coincés. Les AHEs possèdent une tendance

à former des structures nanocristallines, des nano-précipités, regroupant ainsi les atomes n'ayant diffusé que sur de très courtes distances ainsi que des phases amorphes. Ces nano-précipités durcissent l'alliage, ce qui peut être exploité pour améliorer certaines propriétés comme la dureté. Cependant, ils peuvent aussi le rendre fragile et augmenter la température d'activation de diffusion pour d'éventuels traitements thermiques [84].

3.2.4. Effet cocktail

Composé de plusieurs éléments majoritaires, les propriétés finales d'un AHE ne peuvent pas encore être clairement prédites. L'effet cocktail décrit d'un côté la possibilité de cumuler, de combiner ou/et d'augmenter des caractéristiques des éléments purs, mais également la possibilité d'obtenir des nouvelles propriétés inattendues et inexistantes. Cet effet est dû aux multiples différences de configurations micro-structurales possibles.

L'étude de Yeh et al. [85] sur l'alliage MoNbTaVW démontre l'effet cocktail cumulatif : en prenant uniquement des éléments métalliques réfractaires, on obtient un point de fusion de l'alliage au-dessus de 2600°C. De plus, le comportement en fatigue et la limite d'élasticité à hautes températures peuvent être comparables ou supérieurs aux superalliages comme l'Inconel. Ces propriétés suggèrent une application future dans le domaine industriel à haute température, en tant que pièces de turbines, fours ou réacteurs.

L'étude de Yeh et al. [81] sur un alliage de $Al_xCoCrCuFeNi$ montre l'effet que porte la variation du pourcentage d'aluminium sur la dureté. Pour de faibles quantités d'aluminium, la dureté est inférieure à 200 HV mais cette dureté augmente quand la concentration en aluminium augmente. Ce durcissement est dû à de multiples causes : l'aluminium a tendance à former facilement des précipités même à basse température, de plus son rayon atomique (R_a) est supérieur aux autres ce qui bouleverse la taille de la maille. D'autre part, le passage de la maille cubique faces-centrées (74% de compacité) à cubique-centrée (68% de compacité) rend l'alliage moins dense. Toutes ces modifications sont la conséquence du durcissement structural de ces AHE.

On constate donc qu'il est possible d'allier et même d'ajuster la composition des AHEs en fonction des caractéristiques souhaitées, comme on peut déjà le faire avec les alliages conventionnels. Ces quatre effets ne sont pas complètement déterministes des propriétés finales des alliages, mais guident et facilitent le choix des éléments composants en vue des caractéristiques souhaitées.

3.3. Critères thermodynamiques

3.3.1. Intérêt et origine des critères

L'étude des AHEs est un domaine de recherche récent. Cette métallurgie est complexe, les moyens théoriques pour orienter les choix de composition des alliages et les outils de prédiction de la microstructure qui détermineront les propriétés de l'alliage final n'existent pas ou sont en cours de développement. Trois microstructures principales peuvent se former : des solutions solides mono ou multiphasées, des intermétalliques ou des structures amorphes. Lorsque c'est possible, la solution solide monophasée est toujours à privilégier. La nouveauté de ce domaine de recherche implique un manque d'expériences, l'inexistence de modèles mathématiques ou thermodynamiques. Des logiciels tel que Thermocalc qui auraient été entièrement validés pour les AHEs et des bases de données complètes font également défaut. Actuellement, le développement de AHEs s'appuie des critères thermodynamiques et physiques utilisés pour l'étude d'alliages conventionnels qui s'appuie sur les travaux de Hume-Rothery [86]. Ces travaux font ressortir quatre règles pour la solubilité des mélanges métalliques et la formation d'une solution solide dans le cas d'alliages binaires :

1. La différence des diamètres atomiques des composants doit être inférieure à 15%.
2. La structure cristalline des deux éléments doit être identique.
3. L'électronégativité des deux éléments doit être similaire.
4. La valence doit être identique pour une meilleure solubilité.

L'utilisation de ces règles ne s'applique simultanément qu'à deux ou trois des éléments présents dans la composition à haute entropie. Néanmoins, ces quatre critères sont les

plus utilisés pour isoler la solution solide et prédire la microstructure de l'alliage. Les conclusions tirées de ces valeurs limites restent empiriques.

3.3.2. Critères de formation d'une solution solide

Dans leurs travaux sur les AHEs, Zhang et al. [87, 88] proposent les deux critères suivants, basés sur les règles de Hume-Rothery. δ , exprimé en pourcentage, représente la différence de rayon atomique (R_a), r_i le rayon atomique de l'élément i ; n est le nombre d'éléments composant l'alliage et c_i la concentration molaire de l'élément i .

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / (\sum_{i=1}^n c_i r_i))^2}$$

Plus δ est faible, plus l'intégration des différents atomes dans la maille est facilitée ; cela a pour effet d'augmenter la solubilité et de réduire la distorsion de maille.

Le second critère considère l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} , issue de la relation de Gibbs.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq 1}^n 4H_{mix}^{AB} * c_i c_j$$

Le terme H_{mix}^{AB} représente l'enthalpie de mélange binaire entre deux des éléments qui composent l'alliage. Le critère prend donc en compte la somme pondérée de l'enthalpie de chaque paire d'éléments dans une composition complexe de 5 éléments. Comme suggéré avec l'effet de haute entropie, une enthalpie faible ou négative dans la relation de Gibbs stabiliserait la formation d'une solution solide.

Ces deux critères sont considérés comme nécessaires à la formation d'une solution solide. Afin de pouvoir prédire et différencier le type exact de maille dans celle-ci, Guo et Miracle [79, 89] utilisent deux critères supplémentaires, également issus des règles de Hume-Rothery :

- la différence d'électronégativité, avec χ_i traduisant l'électronégativité de Pauling :

$$\Delta\chi = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \chi_i / (\sum_{i=1}^n c_i \chi_i))^2}$$

- la moyenne des électrons de valence (VEC: « valence electron concentration ») :

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i$$

Afin d'obtenir des valeurs numériques associées aux critères ci-dessus et délimitant le domaine de solution solide, plusieurs alliages différents ont été réalisés et analysés. Les différentes études ne montrent qu'aucun des critères ne délimite clairement le domaine de solution solide. Cependant, il est toutefois possible d'admettre des limites pour ΔH_{mix} et δ , entre lesquelles l'apparition d'une solution solide est plus probable :

$$-10 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ/mol} \text{ et } 0\% < \delta < 4\%$$

La formation d'une solution solide sera favorisée si $\Delta\chi$ est faible ou proche de 0.

L'influence des électrons de valence a également été étudiée par Guo et al. [79] qui concluent finalement, que ce critère permet de distinguer la formation de structures monophasées cubiques centrées des structures cubiques à faces centrées. Ainsi, si VEC est inférieur à 6,87 alors la structure sera cubique centrée. Si VEC est supérieur ou égale à 8 alors la structure sera cubique à faces centrées. Et finalement, si $6,87 < VEC < 8$ alors la structures pourra être mixte.

En combinant les critères d'enthalpie, de différence de R_a et de VEC tout en minimisant l'électronégativité, il est donc possible d'obtenir des AHEs monophasés. Néanmoins, les valeurs limites choisies restent empiriques et des exceptions existent et échappent aux règles établies comme le montrent les travaux de Guo et al. [83] sur l'alliage

CrCuFeMnNi. Ces exceptions confirment le besoin de produire des modèles et des critères plus fiables, qui nécessitent la poursuite des recherches sur ces alliages complexes.

Différents critères et approches ont été élaborés en ayant recours aux méthodes CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams). Lederer et al. [90] apportent des précisions sur les différents critères de choix, mais l'étude des AHEs manque d'une base de données expérimentalement vérifiée. Pour l'instant, les critères évoqués restent donc les plus simples à utiliser.

4. Vers la conception d'AMFs à haute entropie

De nombreuses applications potentielles pour les AMFs impliquent des environnements chauds et corrosifs comme les moteurs à réaction. Les HT-AMFs actuels sont limités soit par leur température d'activation, soit par leur prix exorbitants (utilisation de Zr, Hf, Au, Pt et Pd) ou par leur faible tenue en service [91].

L'imbrication des deux domaines HT (haute température) et HE (haute entropie), permettrait de pallier tous les défauts des HT-AMFs :

- transformation de phase au-dessus de 150°C
- diminution du prix
- augmentation de la tenue en service à haute température

4.1. Les éléments d'équivalence de remplacement et/ou de substitution

Dans l'un des premiers travaux sur les AHEs, Cantor et al. [13] ont défini ce type d'alliage comme une composition équiatomique comportant au minimum cinq éléments chimiques. Zhou et al. [92] modifient cette vision unique de l'équiatomité des composants en élargissant la plage acceptable de la concentration atomique comprise entre 5 et 35 % (% atomique). Les alliages de référence dans cette catégorie sont le CoCrFeMnNi [13] et CoCrCuFeNi [93]. Les différents éléments qui constituent ces alliages ont été choisis car ils appartiennent tous aux métaux de transition et sont tous placés sur la ligne 4 du tableau périodique des éléments.

Il est possible de déterminer des éléments équivalents potentiels pour les cinq éléments principaux qui constituent la plupart des AMFs (Ti, Ni, Cu, Al, Mo, Nb). En étudiant les différentes familles d'AMFs décrites dans la littérature (NiTi-X, CuAl-X, FeMn-X, TiNb-X), il est possible de mettre en évidence les propriétés chimiques communes aux éléments d'équivalence et de faire un choix dans le remplacement partiel ou total d'un élément par un autre dans une composition d'un AMF [14–16, 57, 94–97].

Les éléments équivalents proposés tout au long de ce manuscrit ont été choisis selon plusieurs critères que nous avons déterminés et utilisés [98] :

- Rayon atomique et rayon de covalence
- Électronégativité de Pauling
- Température de fusion et énergie de fusion
- Température d'évaporation et énergie d'évaporation
- Classification des métaux : pauvres, de transition ou alcalino-terreux

La Figure 13 montre les 8 critères et la barre d'erreur proposée pour chacun des 8 critères. Les équivalents parfaits sont les éléments qui valident l'ensemble des critères. Les critères validés apparaissent en rose sur la Figure 13.



Figure 13 - Critères d'équivalence et niveaux d'acceptation. Exemple : (en vert) le tantale qui peut remplacer totalement le niobium, (en rouge) le manganèse qui ne remplace convenablement aucun élément.

Ainsi, il est facile de faire une cartographie des éléments d'équivalence et de représenter les résultats sur un tableau périodique des éléments (Figure 14). Ainsi les alliages pouvant remplacer les principaux éléments dans la composition des HE-AMFs sont :

- famille 1 : Ti, Zr et Hf
- famille 2 : Ni, Fe, Co, Cu, Pd, Pt et Au
- famille 3 : Nb et Ta
- famille 4 : Mo, Cr, V et W
- famille 5 : Al, Zn, Ga et In
- famille 6 : Mn

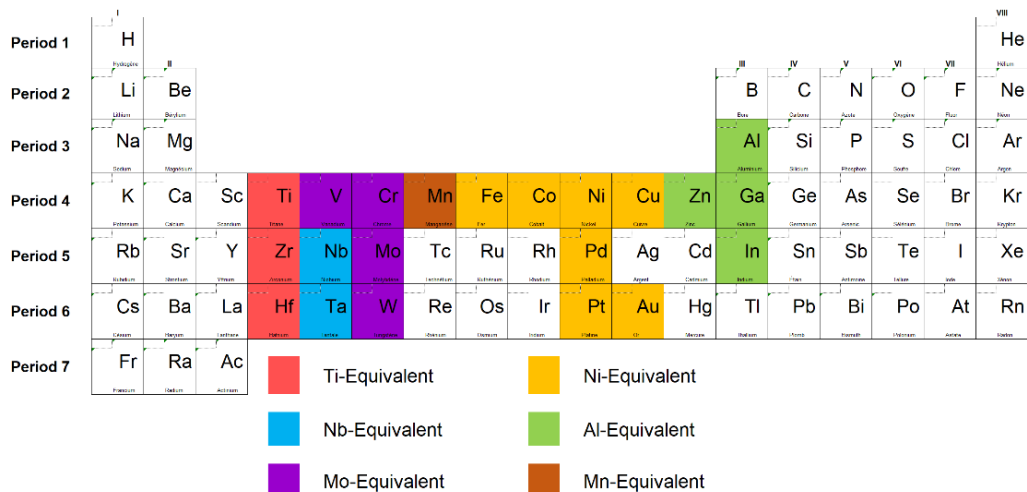


Figure 14 - Cartographie des équivalents participant à la transposition d'un AMF en HE-AMF (Peltier et al. 2021 [98]).

4.2. La relation entre les éléments et les phases induites après trempe

Les HE-AMFs développés lors des travaux de cette thèse sont des alliages à base de titane. Le titane est un métal de transition qui peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition. Ces différents éléments modifient le domaine de stabilité des phases β et α . On peut distinguer les éléments alphagènes, bétagènes ou des éléments neutres. Cette classification des éléments (Figure 15) dans les alliages de titane est donnée par Combres et al. [99, 100].

I																VIII																																			
H																He																																			
II																III	IV	V	VI	VII	VIII																														
Li		Be														B	C	N	O	F	Ne																														
Na		Mg														Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																	
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																	
Cs		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																	
Fr		Ra	Ac																																																
				Alphagène																Bétagène																Neutre															

Figure 15 - Classification des éléments alphagènes, bétagènes et neutres (Combes et al. 1995 [99]).

Les alliages de titane sont classés en trois catégories en fonction de la teneur des éléments alphagènes ou bétagènes : on distingue les alliages α , les alliages α - β et les alliages β .

Cette dernière classe comporte les alliages ayant une concentration en éléments bétagènes supérieure à 5% massique (Figure 16). On distingue alors deux catégories :

- Les alliages β -métastables
- Les alliages β -stables.

La Figure 16 montre les structures de trempes issues de différents alliages en fonction de la concentration en éléments bétagènes. Ce diagramme est issu des travaux de Combes et al. en 1995 [99–101].

Les alliages β -stables sont des alliages fortement chargés en éléments bétagènes avec une concentration de ces éléments supérieure à 30 % massique. Cette forte concentration leur confère une grande stabilité thermodynamique. La microstructure est exclusivement β à température ambiante. Les traitements thermiques n’entraînent pas sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est quasi impossible.

Les alliages β -métastables sont moins chargés en éléments bétagènes, la concentration est comprise entre β_1 et β_2 . La trempe plus ou moins rapide utilisée après les traitements thermiques de mise en solution conduisent à l’apparition de phases, telles que la phase ω et la martensite α'' . Cette phase martensitique peut également être induite sous contrainte lors de la déformation à froid de la phase β . Les AMFs base titane font partie de la famille des alliages β -métastables.

Kolli et al. [102] ont fait un état de l'art complet sur ces alliages de titane β -métastables. Les éléments β tagènes tendent à stabiliser la phase β . Le pouvoir β tagène des éléments d'addition est quantifié en prenant pour référence certains éléments comme le molybdène ; on parle alors de « Moly équivalent » ou Mo-eq. [103, 104], La concentration en Mo-eq pour les alliages β -métastables est comprise entre β_1 et β_2 , respectivement 5 et 30 (% massique).

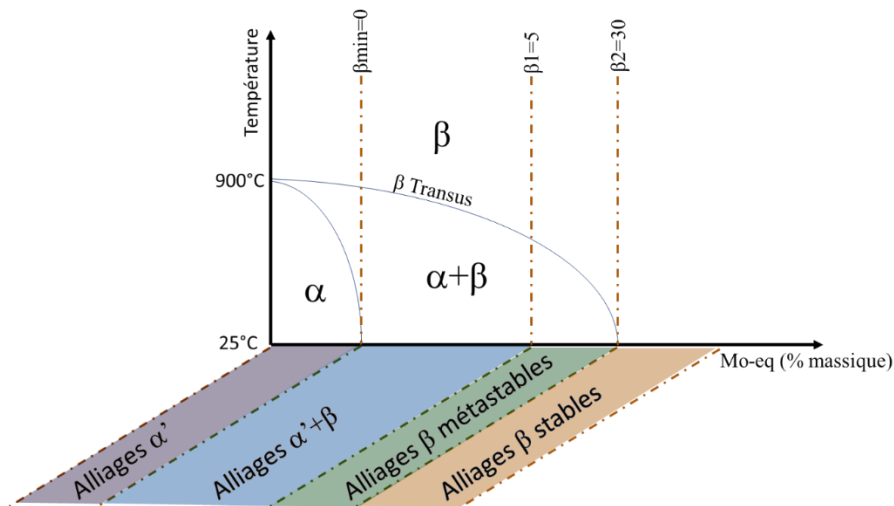


Figure 16 - Evolution de la structure de trempage en fonction de la concentration en éléments β tagènes [99] dans les alliages de titane.

Si l'équivalence de l'élément molybdène est le critère le plus utilisé, il existe dans la littérature d'autres critères d'équivalence : pour l'élément fer (Fe-eq.) [105], pour l'élément nickel (Ni-eq.) [106, 107] ou pour l'élément chrome (Cr-eq.) [108]. Les équations suivantes permettent de calculer les différentes équivalences pour les différentes concentrations des alliages.

$$\text{Mo eq} = 1,0 [\text{Mo}] + 0,2 [\text{Ta}] + 0,28 [\text{Nb}] + 0,4 [\text{W}] + 0,67 [\text{V}] + 1,25 [\text{Cr}] + 1,25 [\text{Ni}] + 1,7 [\text{Mn}] + 1,7 [\text{Co}] + 2,5 [\text{Fe}] ; (\% \text{mass.})$$

$$\text{Fe eq} = 4,0 [\text{Mo}] + 21,43 [\text{Ta}] + 12,29 [\text{Nb}] + 7,14 [\text{W}] + 5,71 [\text{V}] + 2,57 [\text{Cr}] + 1,00 [\text{Fe}] - 5,14 [\text{Al}] + 25,71 [\text{Zr}] ; (\% \text{mass.})$$

$$\text{Ni eq} = 0,35 [\text{Cr}] + 1,0 [\text{Ni}] + 0,25 [\text{Cu}] ; (\% \text{mass.})$$

$$\text{Cr eq} = 1,0 [\text{Mo}] + 0,7 [\text{Nb}] + 1,0 [\text{Cr}] ; (\% \text{mass.})$$

4.3. La relation entre les éléments et les températures de transformation

4.3.1. Le cas des AMFs cuivreux

Les éléments et leurs concentrations respectives ont un effet sur les températures de transformation dans les AMFs. Dans la littérature liées aux AMFs base Cu, l'effet de la teneur en Al est en moyenne 8 fois plus grand que celui de Ni, Mn ou Zn [65, 109, 110], mais inférieur à celui du béryllium. La température de transformation M_s peut être calculée à partir des équations proposées notamment par Belkahla et al. [70, 111]. La dépendance linéaire de la température M_s à la composition chimique de l'alliage est représentée alors sous la forme d'une droite. Le Tableau 2 répertorie les équations proposant le calcul de M_s pour les AMFs à base Cu en fonction des éléments contenus dans l'alliage étudié.

Tableau 2 - Influence des éléments sur le calcul théorique de la température M_s en °C

Alliages	Constante	Composition (% massique)				Source	
		Al	Ni	Be	Zn		
Binaire	CuAl	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2115$	-152 (Al)				Delaey et al. 1991
Ternaire	CuAlNi	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2293$	-134 (Al)	-45 (Ni)			Sugimoto et al. 1985
		$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2433$	-170 (Al)	-19 (Ni)			Recarte et al. 1997
	CuAlNi	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2020$	-134 (Al)	-45 (Ni)			Otsuka et al. 1999
		$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2660$	-187 (Al)	-16 (Ni)			Recarte et al. 1999
		$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2280$	-157 (Al)	-22 (Ni)			Recarte et al. 2000
		CuZnAl	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2668$	-205 (Al)			-66 (Zn)
CuAlBe	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1245$	-71 (Al)		-893 (Be)		Belkala et al. 1993	
Quaternaire	CuZnAlNi	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 2481$	-91 (Al)	-27 (Ni)		-67 (Zn)	Peltier et al. Non publiées
	CuAlNiBe	$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1260$	-71 (Al)	-5 (Ni)	-900 (Be)		Peltier et al. 2021

4.3.2. Le cas des alliages NiTi et NiTiX

Dans la littérature sur les AMFs de type NiTi, les équations de calcul de M_s en fonction de la concentration de l'élément nickel sont nombreuses [112, 113]. En 2010, Frenzel et al. [114] ont montré avec précision les limites de l'utilisation de l'alliage binaire NiTi à haute température. Sur la Figure 17, l'alliage binaire est étudié sur une plage de composition comprise entre 48 et 51 Ni at% pour des alliages dans un état homogénéisé. Entre 48 et 49,7 Ni at%, la température M_s n'évolue pas et reste fixée à une température maximale d'utilisation de 70°C. De 49,7 à 51 Ni at%, la température M_s décroît jusqu'à -73°C. Ainsi, lors de la fabrication d'un alliage de NiTi quasi équiatomique il est

possible d'ajuster les températures d'utilisation (Figure 17). Cette méthode ne s'applique qu'à l'alliage binaire NiTi.

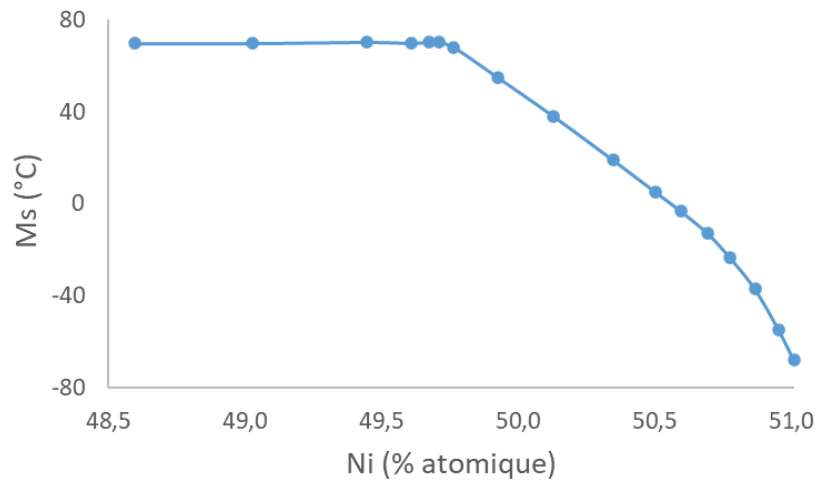


Figure 17 - Influence de la teneur en Ni sur la température M_s des alliages NiTi (Frenzel et al. 2010 [25]).

En 2015, Frenzel et al. ont étudié la possibilité de prédire la température M_s d'alliages binaire, ternaire et quaternaire à base NiTi en fonction de VEC (c_v) [25]. La concentration moyenne d'électrons de valence (c_v) d'un alliage peut être définie comme le rapport du nombre d'électrons de valence (e_v) sur le total d'électrons de l'alliage (e_t), $c_v = (e_v/e_t)$ [60]. Ce rapport peut être calculé de la manière suivante :

$$c_v = \frac{e_v}{e_t} = \frac{f_A e_v^A + f_B e_v^B + f_C e_v^C + f_D e_v^D}{f_A Z_A + f_B Z_B + f_C Z_C + f_D Z_D}$$

Z_A, Z_B, Z_C, Z_D , etc., et f_A, f_B, f_C, f_D , etc., représentent respectivement les numéros atomiques et la fraction atomique des éléments A, B, C, D, etc. dans l'alliage.

Les calculs de VEC pour de nombreux alliages sont détaillés dans les travaux de Zarinejad et al. [60, 115]. La Figure 18 montre l'évolution de la température M_s pour les alliages NiTi, NiTiCu et NiTiCuCo.

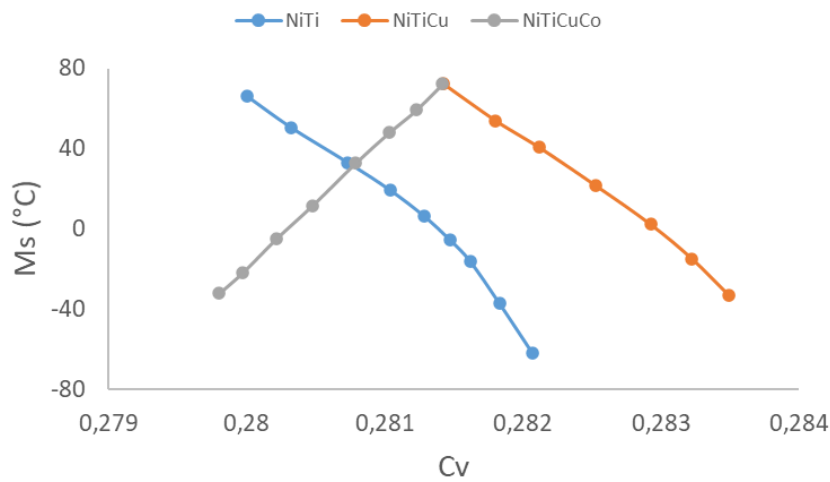


Figure 18 - Influence du facteur C_v sur la température M_s des alliages de base NiTi (Frenzel et al. 2013 [25]).

4.3.3. Le cas des alliages TiNb et TiNbX

En 2004, Kim et Miyasaki [116] ont déterminé une manière de calculer la température M_s des alliages binaires de Ti-Nb en fonction de la teneur en élément Nb (Figure 19). On constate que la température M_s diminue de 40°C pour une augmentation de 1% atomique de la teneur en Nb pour les alliages Ti-(20 à 28)Nb. M_s devient inférieure à la température ambiante lorsque la teneur en Nb est supérieure à 25,5% atomique. Les alliages Ti-(25,5 à 27)Nb présentent une superélasticité à la température ambiante tandis que l'effet de mémoire de forme est observé dans les alliages Ti-(de 22 à 25)Nb. La Figure 19 montre aussi l'influence de Ta et Zr sur la température M_s . Si les deux éléments bétagènes Nb et Ta ont une influence linéaire sur la température M_s , ce n'est pas le cas de l'élément Zr qui est neutre (ni alphasène ni bétagène).

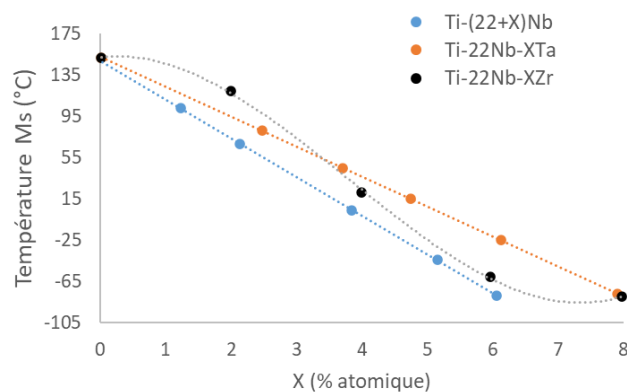


Figure 19 - Influence de la teneur en Nb, Zr et Ta sur la température M_s des alliages TiNb, TiNbZr et TiNbTa (Kim et al. 2004 [117]).

5. AMFs à haute entropie : les pionniers

Les premiers alliages à mémoire de forme et à haute entropie (HE-AMFs) ont été étudiés par Firstov et al. [14, 16, 118]. Ces alliages ont été obtenus en modifiant un alliage binaire NiTi, en ajoutant les éléments Zr et Hf pour remplacer une partie de la teneur en élément Ti, et les éléments Co et Cu pour remplacer en partie l'élément Ni. Firstov et al. ont démontré que les alliages $\text{Ti}_{16,67}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$ et $\text{Ti}_{16,67}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}\text{Ni}_{16,67}\text{Cu}_{16,67}\text{Co}_{16,67}$ sont capables de subir une transformation de phase martensitique thermoélastique avec une température M_s supérieure à 200°C. Firstov et al. présentent un diagramme de phase pseudo ternaire $(\text{TiZrHf})_{50}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Cu}_z$ qui est issu des nombreuses compositions testées lors de leurs études (Figure 20b). Les analyses par rayons-X des phases en présence effectués sur chacune des compositions permettent rapidement d'identifier la présence de martensite à température ambiante dans certains alliages. La Figure 20a montre les diffractogrammes des quatre alliages de l'étude de Firstov et al. 2015 ; à savoir TiHfZrNiCu, TiHfZrNiCo, TiHfZrCoCu et TiHfZrNiCoCu. Les alliages de la zone délimitée par le trait en pointillé rouge sur la Figure 20b qui sont typiques de la présence de martensite à température ambiante. Ces alliages à haute entropie de type « NiTi-like » subissent une transformation martensitique de B2 à B19 identique à celle de l'alliage NiTi binaire. L'alliage $\text{Ti}_{16,67}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ montre une déformation réversible de 4% sous 650 MPa à 200°C. Pour comparaison, l'effet mémoire de forme du NiTi conventionnel sous 200 MPa est de 5% en dessous de 100°C.

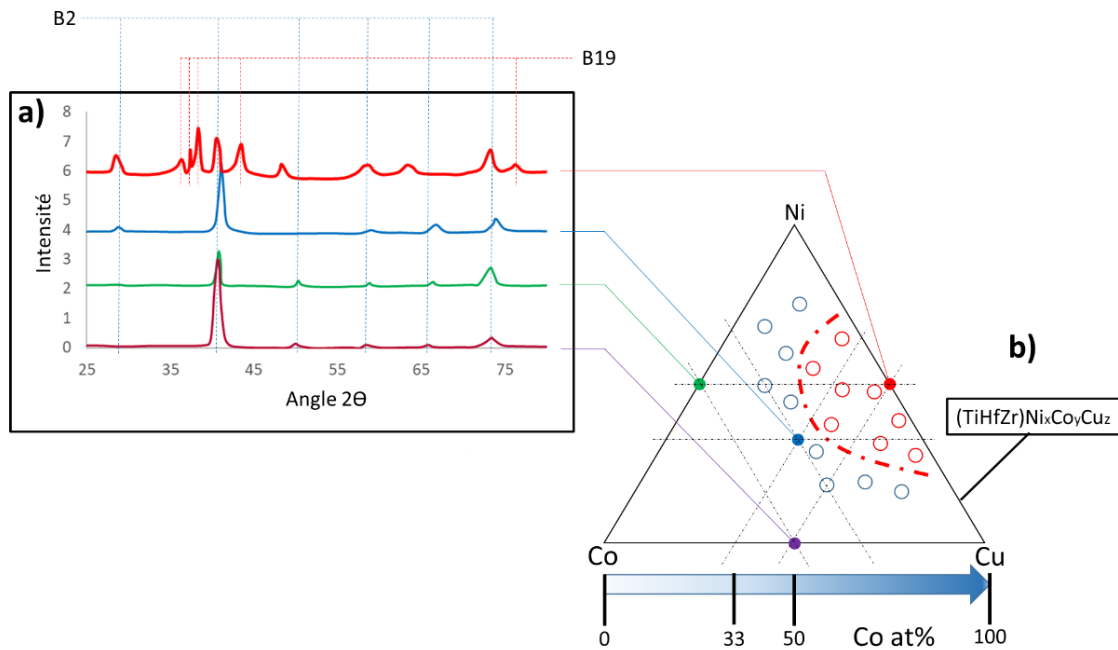


Figure 20 - Résumé des premiers travaux de Firstov et al. 2015 [16] sur les HE-AMFs : a) Diffractogrammes des phases en présence dans les alliages $TiHfZrNiCu$, $TiHfZrNiCoCu$, $TiHfZrNiCo$, et $TiHfZrCoCu$ b) Diagramme pseudo-ternaire délimitant les compositions martensitiques à température ambiante (tracé discontinu en rouge).

Canadinc et al. [15] ont étudié par la suite des HE-AMFs avec des températures de transformation plus élevées : $Ti_{16,67}Hf_{16,67}Zr_{16,67}Ni_{25}Pd_{25}$ dont la température M_s est supérieure à $600^\circ C$. De même, Wang et al. [119] ont étudié des HE-AMFs riches en Ti qui subissent une transformation martensitique induite sous contrainte qui est réversible et peut atteindre 5% de déformation ($Ti_{49}Hf_{15}Zr_{20}Al_{10}Nb_6$ et $Ti_{50}Hf_{15}Zr_{20}Al_{10}Nb_5$).

6. Conclusion du chapitre 1

Le chapitre I présente les travaux sur les AMFs à faible, à moyenne et à haute entropie. Les études récentes confirment que le concept d'AMFs à haute entropie n'est pas aberrant. Ces nouveaux alliages présentent alors des températures de transformations plus élevées que les alliages à mémoire de forme usuellement étudiés (mélanges binaires, ternaires ou quaternaire). D'autres effets liés à la haute entropie devraient conférer à ses alliages des caractéristiques inédites dans la famille des AMFs. On pourra ainsi développer des alliages à transformation de phase avec de plus grandes contraintes de transformation, et une plus grande résistance à l'utilisation à haute température et d'autres propriétés intrinsèques aux éléments introduits dans la nouvelle composition (matériaux réfractaires par exemple). La suite de ce manuscrit de thèse montrera les évolutions techniques qui ont été nécessaires pour produire et étudier ce type d'alliages complexes à transformation de phase dont la métallurgie n'est qu'au balbutiement.

Chapitre 2 - Présentation des techniques expérimentales utilisées et développées

De nombreuses techniques expérimentales d'élaboration et de caractérisation ont été mises en œuvre dans ces travaux de thèse afin d'établir les relations entre la microstructure des alliages et leurs propriétés mécaniques, notamment celles liées à l'effet mémoire de forme. Ce chapitre propose une description de l'ensemble des techniques classiques employées en métallurgie ainsi que les nouveaux moyens mis en œuvre pour l'étude de cette nouvelle famille d'AMFs. Dans un premier temps seront présentés les moyens d'élaboration des alliages. Dans un second temps, seront développés les moyens affectés aux traitements thermomécaniques. Dans un dernier temps, seront exposés les moyens d'analyse et de caractérisation microstructurale à différentes échelles, ainsi que les moyens de caractérisation mécanique et thermique, notamment les moyens usuellement utilisés pour l'étude spécifique des AMFs.

7. Elaboration et traitements thermomécaniques

7.1. Creuset froid ou four à lévitation magnétique

La fusion d'alliages à hauts points de fusion contenant du Hf, du Ta ou du Nb demande de développer de nouvelles solutions technologiques adaptées. D'autre part, l'élaboration d'alliages contenant les éléments Ti et Zr, qui sont réputés avoir une très forte affinité avec l'oxygène et avec l'azote, devra se faire sous une atmosphère parfaitement inerte pour éviter une oxydation ou une nitruration de l'alliage. La fusion en creuset froid nous permet de fondre des éléments à haut point de fusion en limitant le contact entre le bain liquide du métal en fusion et le creuset en cuivre refroidi à l'eau car ce type de fusion s'accompagne d'une quasi-lévitation de la charge liquide. La fusion en creuset froid évite donc toute contamination issue de l'utilisation d'un creuset en graphite, en alumine ou en quartz. L'élaboration de mélange d'alliages contenant des métaux à bas point de fusion (Cu ou Al) et des métaux à haut point de fusion (Ta, Hf et Nb) requiert d'établir des procédures précises afin de limiter l'évaporation des métaux à bas points de fusion. En effet, le tantale qui est un matériau réfractaire fond à 3017°C alors que la température de vaporisation du cuivre est de 2562°C.

Le creuset froid est présenté sur la Figure 21. Il est composé de plusieurs secteurs indépendants en cuivre qui sont refroidis par une circulation d'eau. Un inducteur permet d'appliquer un champ magnétique concentré sur les différents morceaux de métaux constituant la charge présente à l'intérieur du creuset. Ces champs provoquent un échauffement de la préparation métallique jusqu'à la fusion des différents métaux ou alliages mères. La température en surface du métal est mesurée par deux pyromètres optiques : le premier est de type J (plage de mesure 1100°C à 3200°C) et le second de type K (plage de mesure 25°C à 1100°C).

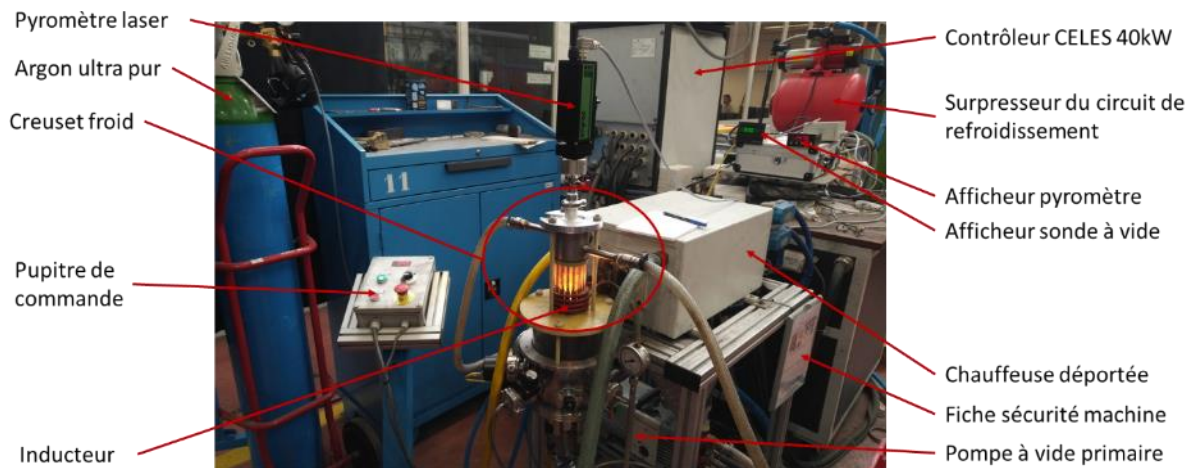


Figure 21 - Présentation du creuset froid et de son environnement.

Les champs induits alliés à la forme du fond du creuset provoquent une force répulsive qui pousse le métal en fusion à s'éloigner du fond du creuset froid et génèrent ainsi la lévitation de la charge liquide. De plus, le bain de métal subit un brassage électromagnétique naturel qui permet une très bonne homogénéisation du métal en fusion par convection.

Pour l'élaboration des lingots, les métaux et alliages purs sont sous la forme de barres, pellets ou plaquettes. Les différents métaux sont ensuite pesés sur une balance de précision (Mettler) pour atteindre les masses nécessaires à l'élaboration du lingot d'un volume avoisinant les 20 centimètres cube (cm³). Les différentes étapes d'élaboration en creuset froid sont détaillées sur la Figure 22. Ces étapes sont scindées en trois catégories :

- la première fusion des éléments purs
- les refusions successives liées à l'importance de l'homogénéité du bain de fusion
- la fusion de coulée en lingotière qui permet d'obtenir enfin une géométrie exploitable pour les études à venir de l'alliage.

Les lingots sont fondus plusieurs fois (jusqu'à 10 fois pour le cas des lingots contenant du tantale). Entre chacune des fusions, le lingot est retourné dans le creuset à l'aide d'un éjecteur sans que l'on ait besoin d'ouvrir le creuset et ainsi rompre l'atmosphère protectrice ; le retournement permet de décoller le lingot du creuset et ainsi d'économiser de la puissance de chauffeuse, de limiter les échanges de chaleur indirects entre le liquide en fusion et l'eau du circuit de refroidissement, de modifier la

localisation des métaux lourds infondus dans le creuset et ainsi d'augmenter l'homogénéité de l'alliage final. Les fusions sont réalisées dans une atmosphère totalement contrôlée et inerte en sous-pression d'argon pur ($9 \cdot 10^{-2}$ MPa). Cette atmosphère est obtenue par 5 passages successifs entre une légère sous-pression d'argon ultra pur et un vide primaire réalisé à l'aide d'une pompe sèche ($6 \cdot 10^{-2}$ MPa).

Après les différentes fusions, la charge liquide est coulée dans une lingotière. Cette opération est réalisée sans altération des conditions protectrices de l'atmosphère. Différentes lingotières ont été usinées afin d'obtenir des lingots cylindriques ou parallélépipédiques en fonction des besoins de l'étude. Les lingots à section carrée sont préconisés pour les études de déformation à froid à l'aide de laminoirs alors que les lingots de section circulaire sont préconisés pour l'étude en compression de pions.

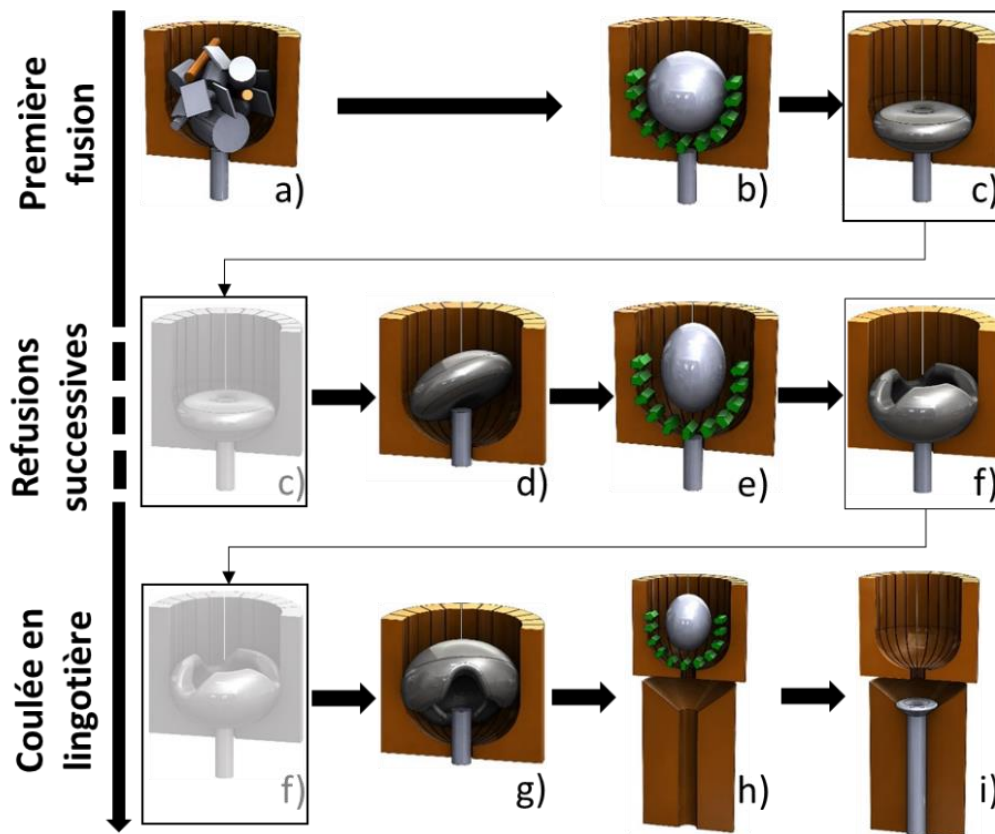


Figure 22 - Détails des étapes d'élaboration par creuset froid sous atmosphère contrôlée : a) Charge initiale des différents métaux purs, b) e) et h) Fusion de la charge, c) et f) Refroidissement du lingot dans le creuset froid, d) et g) Retournement de la charge, i) Coulée en lingotière de l'alliage (Peltier et al .[120]).

7.2. Traitements thermomécaniques et développement d'instruments spécifiques aux HE-AMFs

En utilisant des mélanges de métaux réfractaires comme W, Ta, Nb, les températures de liquidus peuvent atteindre des températures supérieures à 2000°C. Ainsi le transus β des AMFs à haute température pourra se situer plus haut que pour les températures des AMFs binaires. Il est donc important de pouvoir pratiquer des traitements thermiques et des trempes sur une très large gamme de température (2500°C à 250°C) et de temps (du traitement flash de quelques secondes au traitement thermique de plusieurs jours). En science des matériaux et plus particulièrement en métallurgie, le traitement thermomécanique désigne une succession de traitements d'un matériau combinant des effets thermiques (traitement thermique d'homogénéisation, recuits, vieillissement, trempe) et des effets mécaniques (laminage, étirage, forgeage).

Cette succession d'opérations gouverne certaines propriétés mécaniques du produit fini comme la dureté, la formabilité et l'effet mémoire de forme. Un exemple de traitement thermomécanique des AMFs est montré sur la Figure 23. Ce traitement thermomécanique doit être adapté à chacun des alliages produits. Ainsi, les phases d'homogénéisation et de mise en solution peuvent être fusionnées si la température de fusion de l'alliage (T_f) est trop proche de la température de transus bêta (T_β). Les vieillissements peuvent être supprimés si la nature des alliages n'est pas sujette à la précipitation. La phase de déformation mécanique peut elle aussi être supprimée si l'alliage n'a pas la ductilité suffisante ou si les caractéristiques mécaniques de l'alliage n'évoluent pas dans un état écroui (CW pour cold worked) [121].

Ce traitement complexe peut comporter alors :

- une homogénéisation à haute température avec $T_f - 200 > T(^{\circ}\text{C}) > T_\beta$
- une mise en solution avec $T(^{\circ}\text{C}) > T_\beta$
- une trempe pour fixer la phase bêta à température ambiante
- un premier vieillissement à basse température avec $300^{\circ}\text{C} > T(^{\circ}\text{C}) > 200^{\circ}\text{C}$
- une déformation mécanique pour induire de l'écrouissage
- un second vieillissement à basse température avec $600^{\circ}\text{C} > T(^{\circ}\text{C}) > 400^{\circ}\text{C}$

Chacune de ces étapes est décrite dans la suite de ce chapitre.

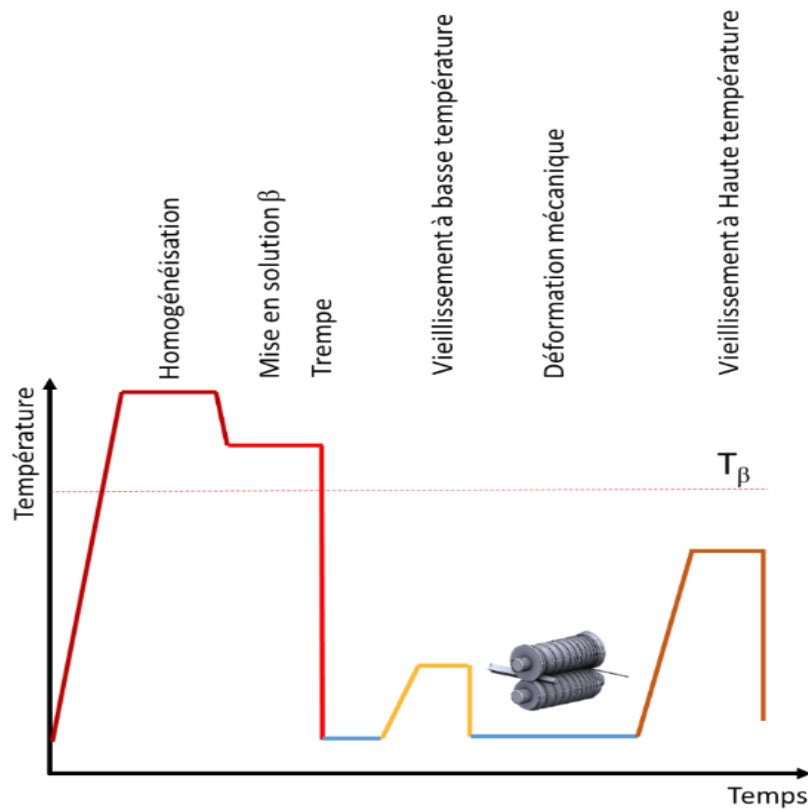


Figure 23 - Exemple schématique des différentes étapes possibles lors d'un traitement thermomécanique adapté aux AMFs

7.2.1. Traitements thermiques

Afin de conserver la phase β à température ambiante et obtenir les propriétés recherchées d'effet mémoire ou de superélasticité, les alliages β -métastables étudiés nécessitent une trempe. Les traitements thermiques consistent donc à porter les alliages à une température supérieure au transus β (Figure 24) pendant une durée déterminée et de terminer le processus par une trempe plus ou moins violente (à l'huile, à l'eau ou au gaz).

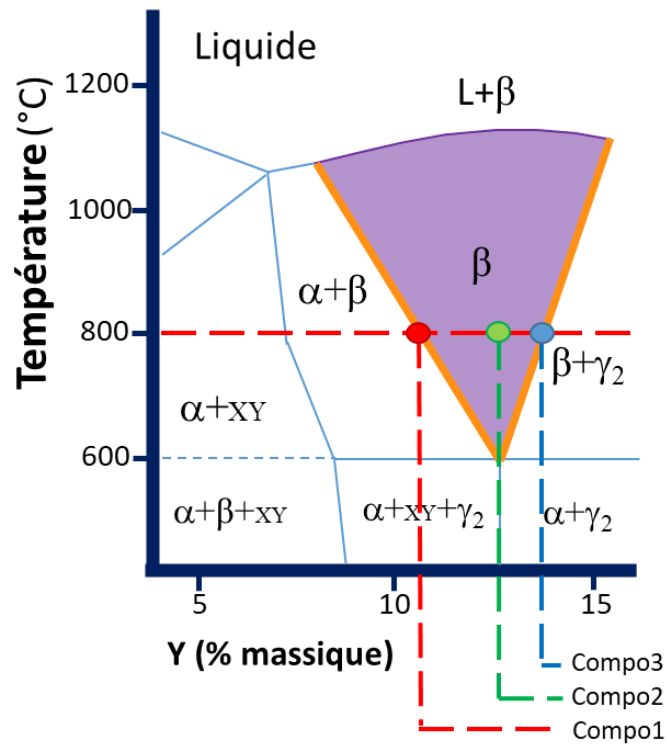


Figure 24 - Diagramme binaire d'un AMF : Evolution de la température de transus bêta en fonction de la teneur de l'élément Y dans l'élément X (Peltier et al. [70]).

Les alliages dont la composition se situe dans la zone β (en violet sur la Figure 24) peuvent générer de la transformation de phase. Cette zone est limitée par le transus β (en orange sur la Figure 24). Si la trempe est effectuée à partir de 800°C, alors les compositions comprises entre Compo1 et Compo3 pourront générer de l'effet mémoire à température ambiante. Si la trempe s'effectue à partir de 600°C, seule Compo2, qui est eutectoïde, pourra être à mémoire de forme à température ambiante.

Afin d'éviter toute contamination, les recuits sont réalisés sous atmosphère protectrice dans un four développé en interne pour ce type d'alliage ; ce four est équipé d'un système unique de trempe sous gaz protecteur breveté (En cours de dépôt). Les traitements thermiques sont réalisés dans une atmosphère totalement contrôlée et inerte en surpression d'argon pur (1,1 bar). Cette atmosphère est obtenue par 5 balayages successifs d'argon ultra pur et un vide secondaire ($5 \cdot 10^{-5}$ MPa) réalisé à l'aide d'une pompe turbo-moléculaire sèche.

Le prototype du four utilisé est visible sur la Figure 25, il est composé d'un four tubulaire horizontal dans lequel se trouve un tube en quartz. L'une des extrémités est reliée au système de vannes, permettant de mettre l'ampoule permanente sous atmosphère contrôlée, et l'autre extrémité à un bouchon amovible. Les trempes réalisées sur ce prototype sont rapides et efficaces. Le gaz propulseur est un gaz ultra pur et totalement neutre ; il protège la charge en même temps qu'il propulse les échantillons vers le bac contenant le fluide de trempe. Il suffit de mettre l'ampoule en surpression pour automatiquement actionner l'ensemble du processus de trempe, l'ouverture du bouchon et l'éjection des échantillons dans le bac de trempe. Ce four fait l'objet d'un dépôt de brevet.

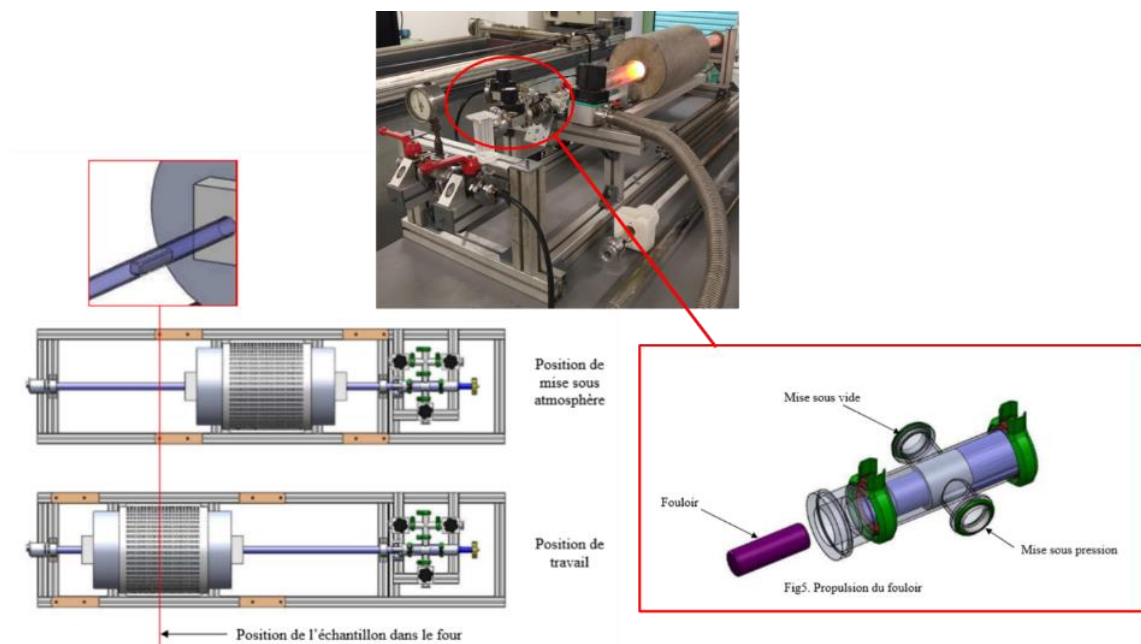


Figure 25 - Four de traitement thermique à ampoule permanente conçu et adapté aux alliages de titane (dépôt de brevet en cours).

Un second four a été conçu afin de réaliser des traitements thermiques sur des échantillons de très petite taille, inférieure au millimètre cube. Ce four est un simulateur de traitement thermique qui nous permet d'ajuster les traitements thermomécaniques complexes en économisant les lingots issus du creuset froid. Ce simulateur est parfaitement adapté aux échantillons de 40 μg destinés aux études en calorimètre en suivant la norme ASTM F2004 [122]. Le simulateur est montré en Figure 26. Le chauffage s'effectue grâce à un four à induction et la régulation en température à l'aide

d'un pyromètre laser. Le système de mise sous atmosphère contrôlée et le système d'éjection sous protection gazeuse sont les mêmes que pour le four à ampoule permanente. Ce micro-four sera la seconde partie du brevet initial du four à ampoule permanente.

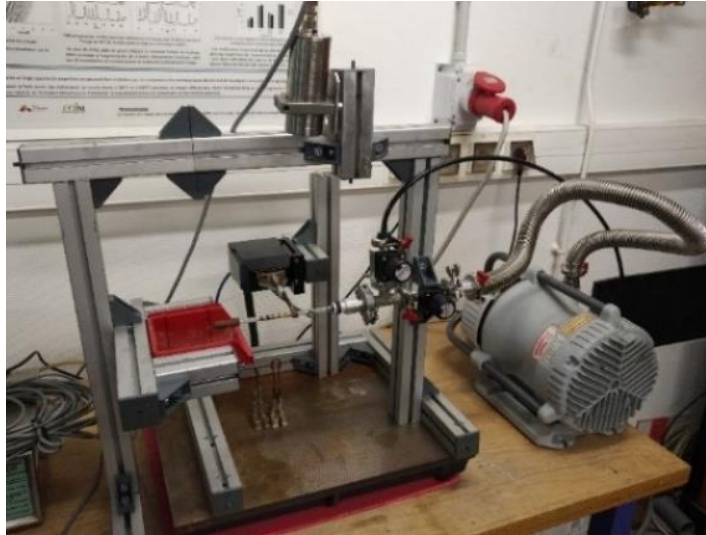


Figure 26 - Prototype du simulateur de traitement thermique adapté aux échantillons de très petite taille pour les analyses en calorimètre (dépôt de brevet en cours).

7.2.2. Les traitements thermiques à très haute température

Les traitements thermiques réalisés au-dessus de 1600°C sont appelés HHT (High Heat Treatment). Malheureusement, le quartz utilisé dans la fabrication des fours à ampoules permanentes est à l'état liquide à 1650°C mais il est pâteux dès 1400°C. Dans cette phase pâteuse, il est impossible de mettre le quartz sous pression ou sous vide car le tube gonflerait ou se collapsait lors des traitements longs. Afin d'effectuer ce type de traitement thermique une modification profonde du creuset froid a été réalisée. La conception du creuset, du doigt de coulée et du système de trempe ont été entièrement modifiées pour les travaux de cette thèse. Ce nouveau creuset a été réalisé par la société CFSYS suivant les plans fournis. Ces modifications sont visibles sur la Figure 27 et permettent des traitements thermiques longs en phase solide des lingots à haut point de fusion produit à l'aide du creuset froid à lévitation.

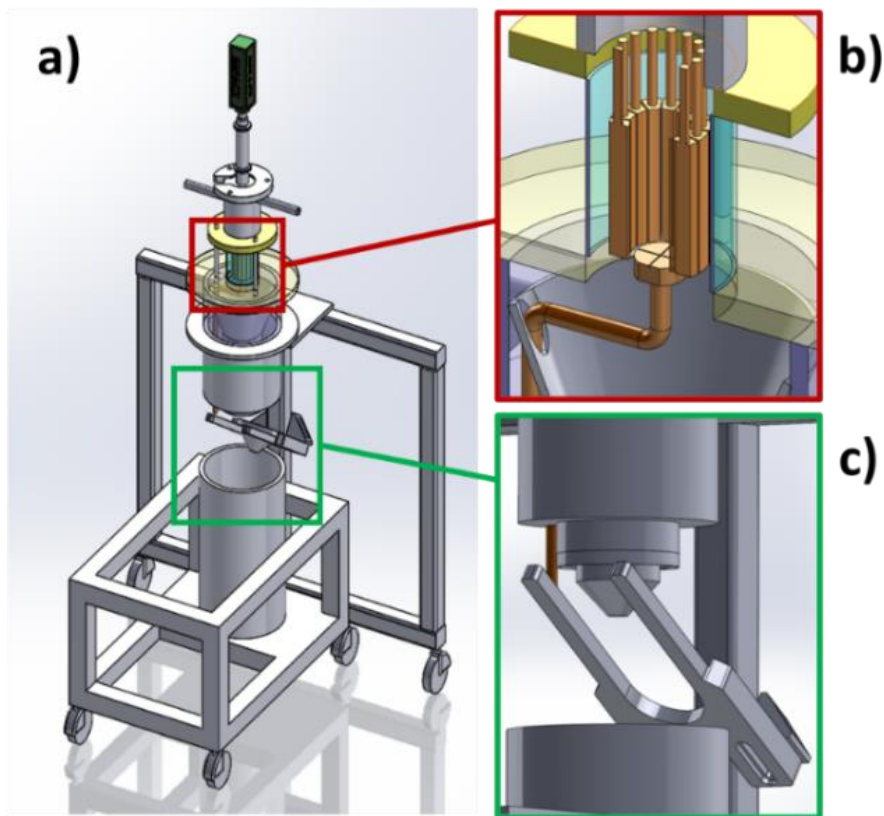


Figure 27 - Modifications apportées au creuset froid afin de produire des traitements thermiques à très haute températures, a) Vue d'ensemble, b) Creuset droit et doigt de coulée renforcé, c) Système d'éjection et de trempé.

7.2.3. Transformation des lingots

Le laminoir utilisé pour la fabrication de fil à section carrée est un laminoir Duo de la marque Rollin équipé d'une paire de rouleaux à gorges. Les rouleaux à gorges présentent des rainures en forme de « V » de différentes dimensions, comme illustré sur la Figure 28a. Ces rainures entraînent une compression bidirectionnelle sur les sections carrées des échantillons, ce qui empêche tout déplacement transversal lors du passage du fil entre les rouleaux presseurs. La réduction de section se fait par le passage successif du fil dans les 20 différentes gorges des rouleaux, de la plus grande gorge vers la plus petite. En ajustant l'écartement des rouleaux, les billettes à section rectangulaire de 20x20 mm² directement issues du creuset froid peuvent être transformées en fil de 1,5x1,5 mm² (Figure 28b). Un four peut être adapté en amont du laminoir afin d'effectuer du laminage à chaud.

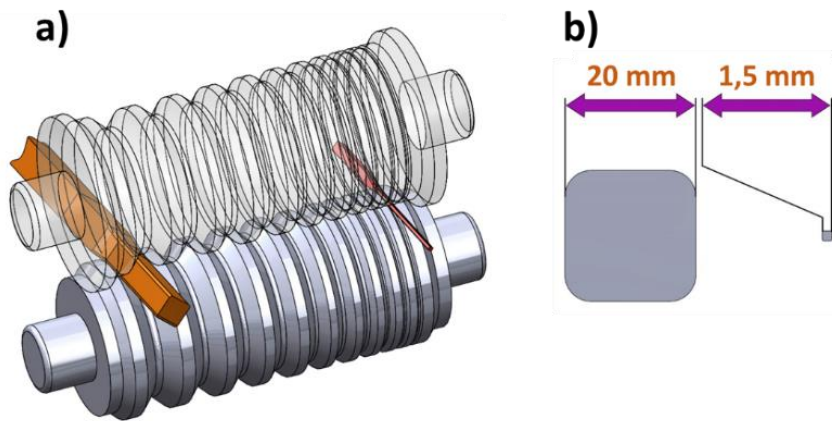


Figure 28 - Transformation des lingots par laminage : a) passage successif d'un fil dans les rouleaux à gorges de différentes tailles, b) Section initiale d'une billette et section finalisée d'un fil après laminage (Lohmuller et al. [121], Peltier et al. [98]).

8. Caractérisation microstructurale des alliages

Des échantillons sont prélevés dans chacun des lingots afin d'analyser la microstructure de chacune des compositions des alliages élaborés. En fonction de leur ductilité, le mode de prélèvement est optimisé ; usinage, découpe mécanique ou jet d'eau ou encore tronçonnage. Dans la plupart des cas, les échantillons sont prélevés à l'aide d'une tronçonneuse SECOTOM STRUERS avec une vitesse de meule de 2000 tr/min et une avance de coupe de 0,005mm/s. La meule est refroidie par un jet d'eau lors de la découpe. La faible vitesse d'avance et la lubrification permettent de limiter l'échauffement et l'écroutissage du matériau. Après leur enrobage à chaud (CITOPRESS-1 STRUERS) dans une résine conductrice (POLYFAST STRUERS), les échantillons sont polis mécaniquement avec une polisseuse programmable (TEGRAMIN-25 STRUERS). Le polissage commence par l'utilisation de papiers abrasifs de granulométrie décroissante (de 1200 à 4000) puis avec des draps chargés de solutions diamantées (9 μm et 3 μm). La dernière opération est un polissage de finition à l'OPS (solution de silice colloïdale) jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement polie sans rayures.

8.1. Microscope optique

La microscopie optique est la technique la plus aisée et rapide pour contrôler l'évolution de la microstructure à chacune des étapes du protocole expérimental. L'observation de la microstructure d'un matériau requiert une préparation spécifique en métallographie présentée en annexes.

Le microscope Zeiss (Figure 29a) utilisé pour ces travaux est relié à une caméra CCD et permet d'obtenir des micrographies à des grossissements jusqu'à x1000. Sur ce microscope, la possibilité d'utiliser le contraste interférentiel allié à des filtres Nomarsky permet de mettre en évidence les faibles variations de relief dues à la présence de la martensite (Figure 29b).

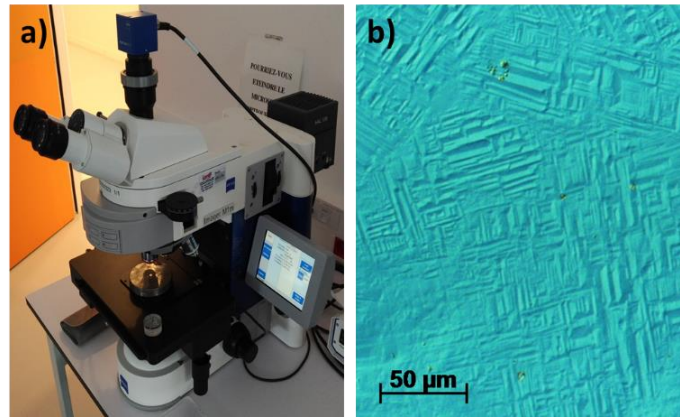


Figure 29 - Analyse optique de la martensite sur l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{25}$: a) Microscope Zeiss, b) Martensite observée à l'aide de filtres Nomarsky.

8.2. Diffraction des rayons X

La diffraction à rayons X (DRX) est une technique permettant de déterminer la structure et la nature de la maille des différentes phases présentes dans un échantillon.

8.2.1. Dispositif expérimental

Le diffractomètre utilisé est un appareil BRUKER de type AXS en configuration de Bragg-Brentano θ - 2θ (Figure 30a). La source de rayons X est une anode de cuivre dont la raie $K\alpha_2$ est filtrée par un monochromateur en graphite. Le tube de rayons X est alimenté sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA.

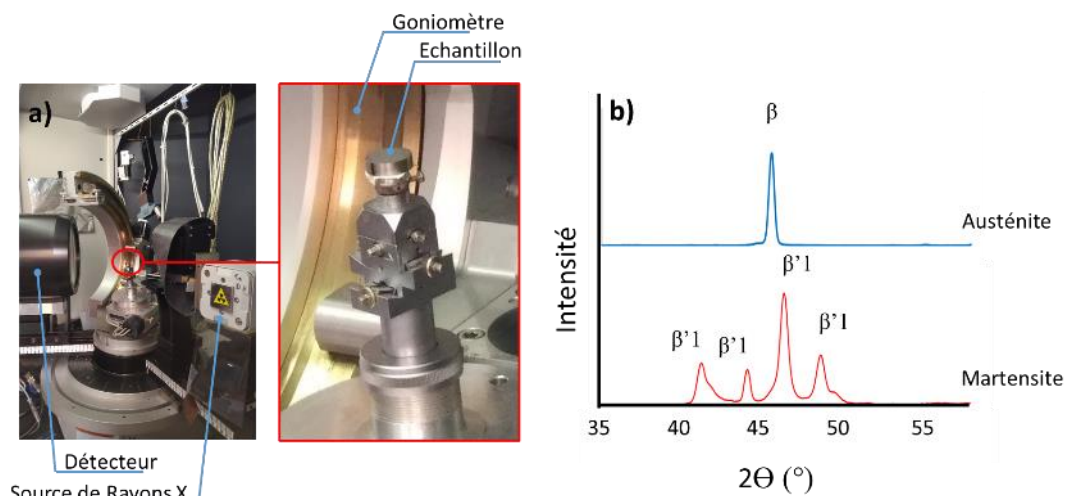


Figure 30 - Diffractomètre à rayons X : a) Echantillon placé dans le goniomètre, b) Diffractogrammes des deux états métallurgiques de la transformation martensitique.

8.2.2. Identification des phases

A titre d'illustration, le diffractogramme d'un AMF CuAlNi présentant la différence entre la martensite (phase monoclinique β') et l'austénite (phase cubique centrée β) est présenté en Figure 30b [123]. Les diffractogrammes sont post-traités avec le logiciel Maud pour quantifier la quantité de chaque phase en présence. L'indexation de l'austénite ne pose pas de problème particulier car cette phase cristallise selon un réseau cubique centré et ne possède qu'un seul paramètre de maille susceptible de varier avec la composition. L'indexation de la martensite s'avère bien plus complexe. Cette phase cristallise selon un réseau orthorhombique pour les AMFs base Ti, un réseau monoclinique pour les AMFs base Cu, ce qui offre a priori la possibilité aux trois paramètres de maille a , b et c et à l'angle β de varier indépendamment en fonction de la composition de l'alliage notamment dans les mélanges complexes comme les AHEs où la maille sera très distordue (Figure 31).

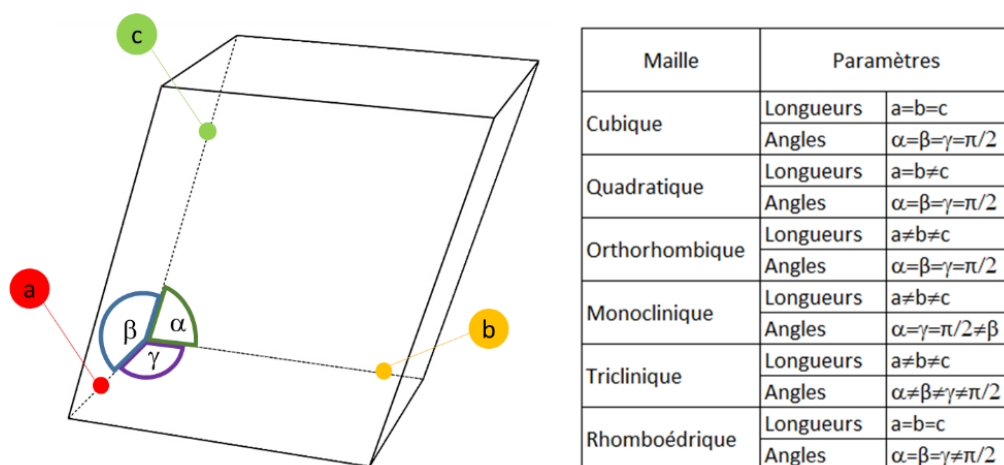


Figure 31 - Les différentes mailles cristallographiques et leurs paramètres associés.

8.3. Microscopie électronique à balayage

Un microscope optique se sert de la lumière (faisceau photonique) et d'une lentille en verre, sa résolution est limitée à un grossissement de 2000 fois. Pour une observation plus fine de la microstructure (grossissement de 2 000 000) ou pour effectuer des analyses de composition chimique des différentes phases en présence (Figure 32c et Figure 32d), il est nécessaire d'utiliser un MEB (microscopie électronique à balayage).

8.3.1. Observation des microstructures

Les observations ont été réalisées sur un microscope Zeiss SUPRA40 (Figure 32a), équipé d'un filament tungstène. Une analyse EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) peut être réalisée avec ce MEB car il est équipé d'un détecteur spécifique et d'une caméra CCD. Pour effectuer une analyse EBSD, un échantillon préalablement préparé, poli et dégazé est placé sous vide dans la chambre du microscope. Cette technique permet de révéler plus clairement la martensite, l'austénite et les textures locales (Figure 32b) car cette technique augmente le contraste des images transmises.

8.3.2. Analyse chimique

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est une technique d'analyse chimique utilisée conjointement avec la microscopie électronique à balayage. L'analyse EDX est utilisée pour identifier la composition élémentaire d'un échantillon. Lorsque l'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons, des rayons X sont éjectés des éléments à la surface de l'échantillon. L'intensité des rayons X ainsi émise est propre à l'élément bombardé. Les données générées par l'analyse EDX consistent en des spectres montrant des pics correspondant aux éléments présents dans l'échantillon analysé. La technique peut être qualitative (Figure 32d) et/ou quantitative (Figure 32c). Elle fournit également une cartographie des distributions spatiales des éléments de l'échantillon.

Nous avons utilisé une seconde technique pour l'analyse chimique de nos alliages. Il s'agit de l'analyse dispersive en longueur d'onde ou encore Wavelength Dispersive X-Ray Spectrometry (WDS). Cette technique fait intervenir la dispersion angulaire par diffraction d'un rayon X sur un monocristal. Cette dispersion dépend de la longueur d'onde du rayon diffracté. Cette technique est moins rapide que l'EDX, mais elle offre une meilleure résolution spectrale et permet la détection d'éléments en traces jusqu'à 100 ppm.

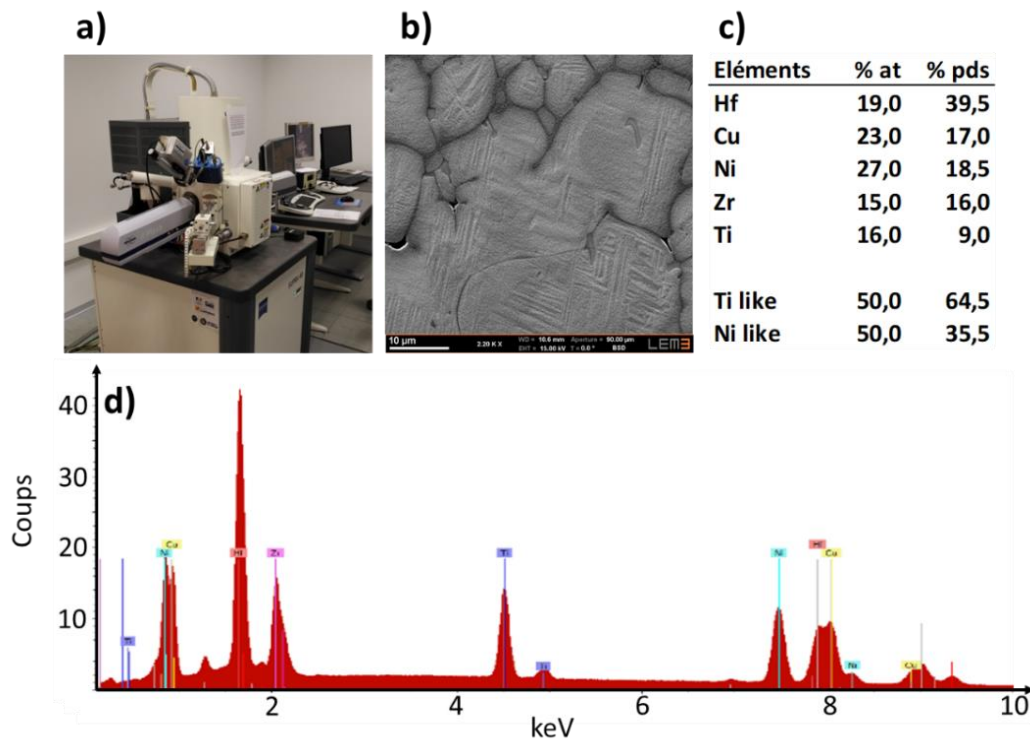


Figure 32 - Analyses au MEB d'un HE-AMF : a) Le MEB Supra40, b) La martensite révélée par la technique de l'EBS. La composition chimique de l'alliage : c) ponctuellement en pointant une des phases en présence, ici la martensite, d) sur la globalité de l'échantillon.

8.4. Caractérisation mécanique et thermique

8.4.1. Modification des propriétés acoustiques

Comme le jour de la découverte fortuite de l'effet mémoire dans l'alliage $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ par Buehler et al. en 1959 [124], il est possible de se servir de la sonorité différente de la martensite et de l'austénite pour détecter rapidement l'effet mémoire dans un lingot issu du creuset froid. En effet, Buehler détecte que ses lingots de NiTi n'ont pas la même résonance en fonction du temps écoulé entre la sortie du four et lorsqu'il les laisse tomber au sol. Les lingots froids émettent un son sourd (« a dull thud similar to dropping a sack of flour on the ground ») lorsqu'ils touchent le sol alors que les lingots chauds font un son de cloche (« bell-like ring »).

De la même manière, il est facile de tester les modifications de sonorité s'il y a un changement de phase, même si celui-ci n'est que partiel. Pour ce faire, on utilise 5 températures distinctes :

- une température froide : on plonge le lingot dans l'azote liquide à -196°C pendant 5 minutes
- une température modérée : le lingot repose à la température ambiante de 25°C pendant 1 heure
- une température chaude : on plonge le lingot dans l'eau bouillante à 100°C pendant 15 minutes
- une température élevée : on introduit le lingot dans un four à 400°C pendant 15 minutes
- une température très élevée : on introduit le lingot dans un four à 600°C pendant 15 minutes

A la suite de ces 5 mises en température, le lingot est suspendu à une cordelette et frappé avec un butoir. Les sons résultant du choc sont enregistrés puis analysés et comparés entre eux avec le logiciel gratuit Audacity. Le son sourd de la martensite et le son cristallin de l'austénite sont représentés sur un audiogramme sur la Figure 33.

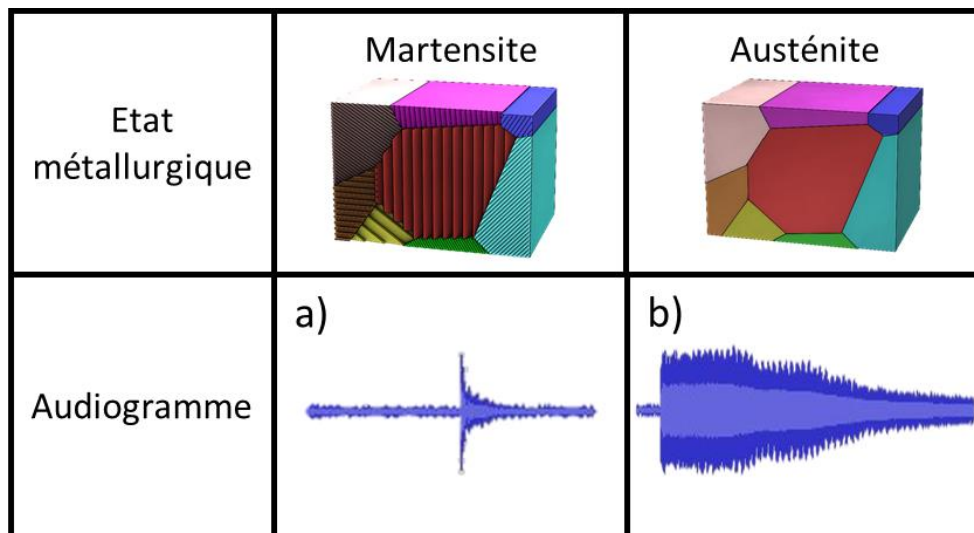


Figure 33 - Audiogramme des phases en présence dans un NiTi 508; a) Son sourd de la martensite, b) Son cristallin de l'austénite.

Tous les lingots produits lors de ces travaux de thèse ont été soumis à ce test. Afin de parvenir au plus vite à des résultats scientifiques, les lingots dans l'état métallurgique As-Cast (AC ou brut de coulée) dont la sonorité est modifiée par la température

d'utilisation ont été étudiés. Les autres compositions, celles qui n'ont pas, ou peu, de changement de son et donc pas, ou peu, de martensite réversible thermiquement seront étudiés ultérieurement lors des travaux de recherche au sein de l'équipe. La Figure 34 résume les caractéristiques physiques validant les compositions des lingots.

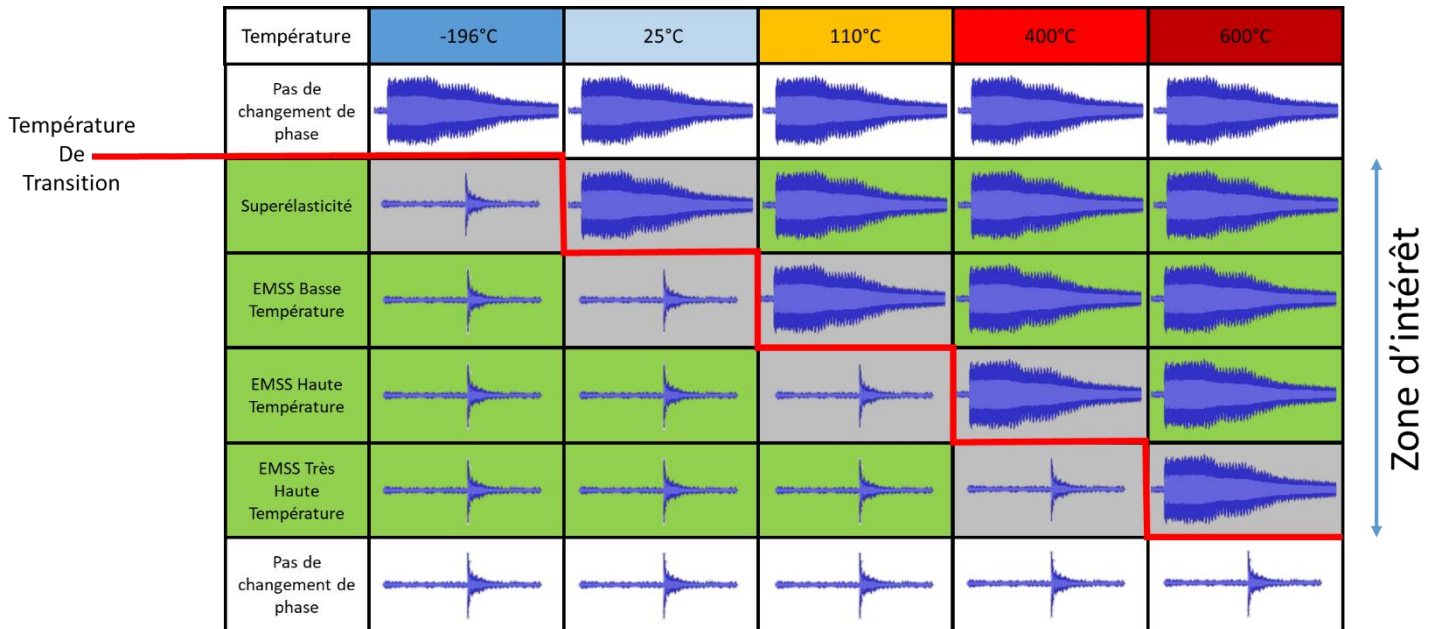


Figure 34 - Zone d'intérêt déterminée par le test de la résonance.

8.4.2. Essais conventionnels : monotones et cycliques

La caractérisation du comportement mécanique est effectuée par des essais de traction, de compression ou de flexion en configuration 3-points. Ces essais sont utilisés pour déterminer les caractéristiques mécaniques des matériaux telles que le module d'élasticité, la limite élastique, la résistance maximale et la déformation à rupture dans le sens de sollicitation. Dans le cas particulier des AMFs, les essais de traction informent aussi sur le changement de phase austénite-martensite puisque la transformation martensitique peut être induite par l'application d'une contrainte. L'allure des courbes obtenues dépendent alors de nombreux paramètres tels que la température de la transformation martensitique M_s et la microstructure initiale.

La machine de traction est une Z500 de la société Zwick (Figure 35a). Le pilotage de la machine et l'acquisition des données sont réalisés à l'aide du logiciel TestXpert. Les tests menés sont des essais mécaniques en charge puis en décharge ou des essais dits en boucles internes. Ces essais s'appuient sur des normes ASTM régissant la caractérisation mécanique des AMFs [125, 126].

Les essais de traction ou de flexion 3-points sont réalisés sur des éprouvettes normalisées ou sur des fils de section carrée. Afin de capter l'effet mémoire et la superélasticité, la machine est équipée de plusieurs options :

- d'un extensomètre Epsilon de longueur initiale $l_0=25\text{mm}$ capable de se déformer de manière réversible jusqu'à 25% adapté aux essais de traction.
- d'une étuve à froid mécanique $-40^\circ\text{C}/+250^\circ\text{C}$.
- d'une station d'acquisition de marque National Instrument.

8.4.3. Les essais de traction

Les essais de traction permettent de déterminer les caractéristiques mécaniques d'un matériau conventionnel comme le module d'Young E , la limite élastique σ_y ou la contrainte maximum σ_{max} .

Dans le cas de matériaux à mémoire de forme, pseudoélastiques ou superélastiques, la courbe de traction peut être séparée en plusieurs domaines (Figure 35b). La déformation recouvrable ϵ_{rec} , est mesurée lors de chaque décharge à contrainte nulle. ϵ_{rec} se compose de deux parties : la déformation élastique ϵ_e , correspond au retour élastique conventionnel, et la déformation caoutchoutique ou superélastique ϵ_{se} intrinsèque au changement de phase et à l'effet mémoire de forme. Si la déformation imposée n'est pas totalement réversible lors de la décharge à contrainte nulle, la déformation résiduelle est notée ϵ_{res} .

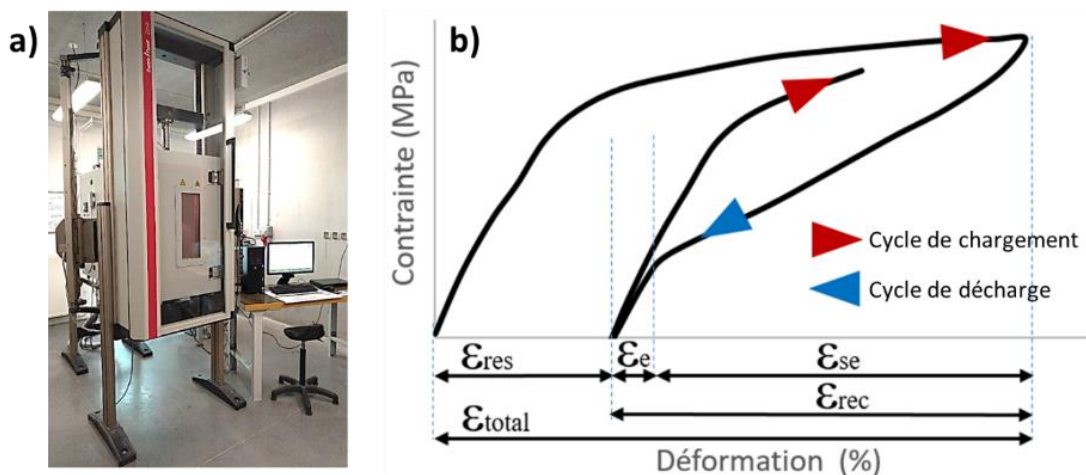


Figure 35 - Essai mécanique : a) Machine universelle ZWICK Z500, b) Description d'un essai de traction sur un alliage superélastique.

8.4.4. Les essais de flexion

L'étude par essais de flexion permet une caractérisation simple des principales propriétés mécaniques d'un alliage. L'éprouvette de flexion est plus simple à produire que l'éprouvette de traction. La flexion 3-points est un essai hétérogène car l'éprouvette est sollicitée en traction sur la face inférieure et en compression sur la face supérieure. Au centre de l'éprouvette persiste une zone à contrainte normale nulle (axe neutre) qui n'est pas sollicitée. Les essais de flexion peuvent être de deux types : à 3 points ou à 4 points. L'éprouvette est positionnée sur les deux appuis fixes du montage de flexion. Un poinçon mobile appuie alors au centre de l'éprouvette.

Le comportement superélastique des AMFs est déterminé par des essais de flexion selon la norme ASTM F2082 [125]. Le banc d'essai utilisé a été conçu pour déterminer la courbe de contrainte/déformation en flexion d'un fil ou d'un ruban en AMF en phase austénitique sur une large gamme de températures (25°C à 250°C). Ces essais ont été réalisés sur une machine universelle de traction/compression Zwick équipée d'une chambre thermique. La Figure 36 montre les étapes d'un essai de flexion. La flèche est calculée à partir du déplacement de la traverse. Ce déplacement est enregistré en temps réel à l'aide du logiciel de contrôle (TestXpert) qui calcule automatiquement la contrainte de flexion (σ_f) et la déformation de flexion (ϵ_f). Les données nécessaires au calcul sont la largeur (b) et l'épaisseur (t) de l'éprouvette ainsi que la distance entre les supports (L). Pendant l'essai, la machine enregistre le déplacement (D) de la traverse et la charge de flexion (F) nécessaire pour obtenir ce déplacement. σ_f et ϵ_f sont calculés par la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli [127] :

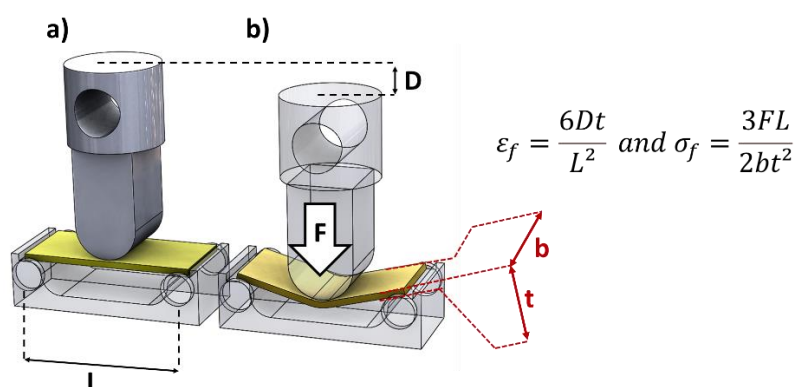


Figure 36 - Flexion 3 points : a) Epreuve non sollicitée avant l'essai, b) Déformation de l'éprouvette lors de l'essai.

8.4.5. Analyse de l'effet mémoire à haute température

Pour analyser les caractéristiques en fatigue thermique des alliages à mémoire de forme à haute température, des éprouvettes parallélépipédiques de $20 \times 4 \times 0,7 \text{ mm}^3$ sont placées dans une enceinte de choc thermique afin d'être soumises à 200 cycles thermiques. Chaque cycle dure 60 minutes, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La température maximale du cycle est limitée à 325°C sans atmosphère protectrice afin d'imiter au mieux une utilisation industrielle de l'effet mémoire de forme à haute température.

Afin de démontrer la persistance de l'effet mémoire à haute température, des essais thermomécaniques de flexion trois points ont été effectués sur les éprouvettes rectangulaires ayant subi les cycles de températures dans l'enceinte de choc thermique. Ces essais sont effectués sur un montage multi-instrumenté (Figure 37). Les essais sous contrainte constante (500MPa) sont effectués en appliquant une charge statique de sur l'appui central du montage. L'effet mémoire est activé thermiquement à l'aide d'éléments chauffants et d'une régulation électronique (vitesse de refroidissement et de chauffage de $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Les essais sont contrôlés à l'aide d'un ordinateur connecté à un dispositif d'acquisition de données (LabView) qui fournit la courbe déplacement-température pour les étapes de chauffage et de refroidissement. Lors des essais de flexion trois points, il n'y a pas de limites physiques en termes de déformation de l'échantillon pendant la phase de refroidissement.

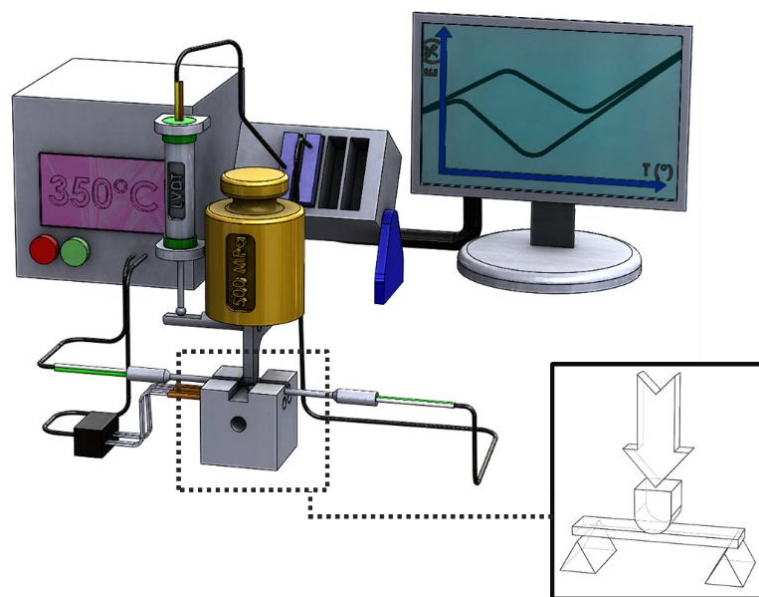


Figure 37 - Schéma du montage utilisé pour tester l'EMDSA des HT-AMFs (Peltier et al. [120])

8.4.6. La calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC ou Differential Scanning Calorimetry en anglais) est une méthode permettant d'étudier les transitions physiques dans un matériau en révélant les échanges thermiques. Cette analyse sert à détecter les températures de changement de phase (transition de phase solide 1 vers une phase solide 2, transition d'état solide vers liquide ou inversement) et les valeurs de l'enthalpie libre.

La DSC mesure grâce à plusieurs thermocouples la différence de température entre un échantillon de référence, dont l'enthalpie libre de transformation est nulle sur la plage de mesure de l'essai, et l'échantillon étudié. L'enceinte adiabatique de la DSC assure un chauffage ou un refroidissement linéaire des deux éléments placés dans la même enceinte, côte à côte. Lorsque la température de l'enceinte atteint un des points de transition ou de transformation des échantillons, on observe un effet exothermique ou endothermique. Ces différences d'énergie entre les deux échantillons placés dans l'enceinte sont signifiées par la fin de la linéarité de la courbe soit par un changement de pente, soit par l'apparition d'un pic.

Dans ce travail, les analyses DSC ont été effectuées sur une DSC 131 de chez SETARAM (Figure 38a). La mesure peut être conduite sous protection gazeuse (argon, azote ou hélium). La vitesse de chauffage et de refroidissement est égale à $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ suivant la norme ASTM F2004 [122, 128] relative aux alliages à mémoire de forme. Avec l'aide du logiciel SETSOFT, il est possible d'analyser les courbes issues de l'étude (Figure 38b). Selon la méthode décrite dans la norme ASTM F2004 [122], la méthode des tangentes permet de déterminer les quatre températures de transformation qui déterminent le début et la fin des transformations des phases observées (A_s pour Austénite Start, A_f pour austénite finish, M_s pour Martensite Start et M_f pour Martensite Finish). Le Logiciel SETSOFT permet aussi de déterminer l'énergie de transformation en J/g qui est représentée par l'aire des différents pics et les sommets des pics austénitiques et martensitiques respectivement appelés A_p et M_p .

a)



b)

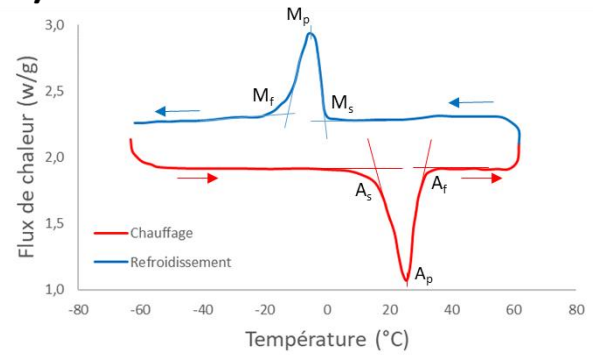


Figure 38 - Analyse DSC d'un AMF : a) Machine Setaram et son environnement, b) Courbe issue de l'analyse montrant les températures des points de transformation d'un alliage NiTi.

9. Conclusion du chapitre 2

L'analyse microstructurale des alliages a été effectuée à différentes échelles (microscopie optique, DRX, MEB-EBSD) afin d'établir l'influence de la microstructure, de la température et des contraintes sur les propriétés mécaniques. La spectroscopie à dispersion d'énergie a été utilisée pour l'analyse chimique de l'homogénéité de la composition des lingots élaborés, pour l'analyse chimiques des phases et des précipités en présence lors des différentes étapes (Elaboration, homogénéisation, vieillissement, fatigue thermique). Les essais mécaniques en température (au-dessus de la température A_f et en dessous de la température M_f) permettent de caractériser le comportement mécanique et d'évaluer les propriétés liées au changement de phase entre la martensite et l'austénite (effet mémoire, superélasticité, pseudoélasticité, amortissement). La mise au point de nouvelles procédures, de techniques expérimentales et de nouveaux équipements a été nécessaire pour conduire à bien ces travaux. Ces techniques ont été utilisées pour développer plusieurs types d'HE-AMFs dérivés des compositions binaires NiTi, TiNb, FeMn.

Chapitre 3 - Elaboration et étude d'un AMF à haute température et à haute entropie sur la base d'un alliage binaire équiatomique NiTi

Le présent chapitre porte sur le développement et la caractérisation d'un nouvel alliage combinant un effet de mémoire de forme à haute température (M_s au-dessus de 110°C) avec les caractéristiques mécaniques et fonctionnelles de la haute d'entropie. Les premiers travaux de thèse commencent par la transformation d'un alliage NiTi binaire, ou NiTiZr ternaire, en NiTiZr-CuHf qui a été étudié de nombreuses fois par Firstov et al. depuis 2011 [14, 16]. Dans ce chapitre, les caractéristiques mécaniques à haute température de l'alliage à haute entropie NiTiZr+CuHf ont été comparées à celle de l'HT-AMF de composition ternaire NiTiZr étudié lui aussi par Firstov et al. en 2004 [46, 47].

L'objectif de ce chapitre est de développer un alliage à haute entropie, homogénéisé par traitement thermique dont l'effet mémoire de forme se produit à haute température et dont la base sera un alliage NiTi-like (c'est-à-dire un alliage qui comportera les éléments nickel et titane). La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ proposé dans les travaux de Firstov et al. [14]. La seconde section présente le choix d'une autre composition chimique proche de celle proposée par Firstov et al. La troisième section est quant à elle consacrée aux résultats expérimentaux et aux caractéristiques mécaniques de l'alliage étudié. Le chapitre se conclura sur une discussion comparant la tenue en service des deux AMFs à haute température étudiés dans ce chapitre, l'alliage quinaire TiHfZrNiCu à haute entropie et un alliage ternaire TiNiZr à faible entropie.

10. Etude de l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$

Dans un premier temps, un lingot de l'alliage $\text{Ti}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}\text{Zr}_{16,67}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{50}$ proposé par Firstov et al. [14] a été produit à l'aide du creuset froid et mis en solution β par traitement thermique. Il a été analysé ensuite par DSC, DRX MEB et par EDX.

L'analyse DSC de l'alliage de Firstov produit pour cette étude montre les mêmes thermogrammes que ceux présentés par Firstov en 2015 [14]. Les courbes DSC de la Figure 39 montrent les thermogrammes de deux états de cet alliage. Les échantillons prélevés dans le lingot révèlent des pics de transformations de phase à l'état brut de coulée (AC) entre 25°C et 400°C. L'échantillon homogénéisé, puis mis en solution et trempé à l'eau (ST + WQ) ne présente pas de transformations de phase lors du cycle thermique en calorimètre.

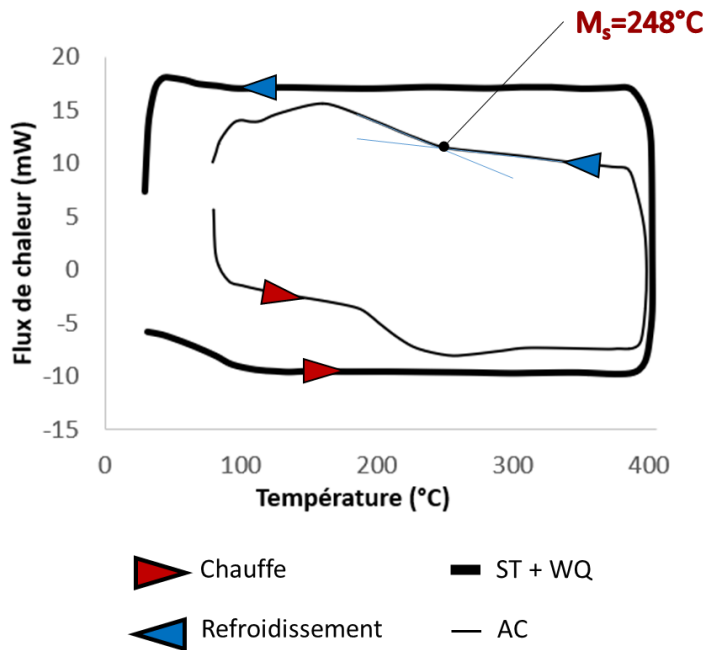


Figure 39 - Thermogrammes des deux états AC et ST de l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$

De même, les diffractogrammes DRX de la Figure 40 montrent que les deux états étudiés sont différents. Dans l'état AC, l'échantillon présente des pics de martensite B19 plus intenses que le pic austénitique (B2). Sur l'échantillon ST + WQ, on remarque une

augmentation de la phase austénitique (B2) favorisant la superélasticité. Il semble donc que l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ ne puisse pas être utilisé comme un HT-AMF dans son état ST+WQ.

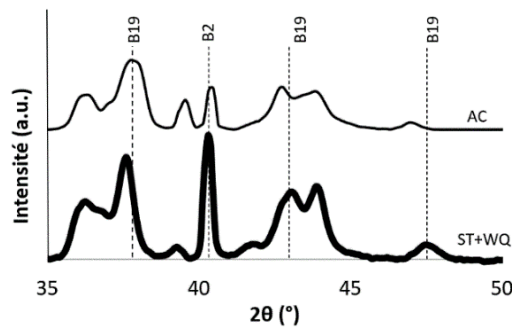


Figure 40 - Diffractogrammes des deux états AC et (ST+WQ) de l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$

Les observations MEB montrent une phase globulaire dendritique et une phase interdendritique pour l'état AC (Figure 41a). La composition chimique moyenne de l'échantillon AC, déterminée par EDX, est celle souhaitée lors de l'élaboration de l'alliage (onglet orange de la Figure 41a). Cependant, l'analyse chimique des deux phases en présence montre une différence de composition pouvant atteindre 2,3% atomique pour l'élément hafnium. Une de ces deux phases dévoile clairement des variantes de martensite formées pendant le refroidissement de la phase dendritique, visibles en EBSD. Cette phase semble se former naturellement et sa formulation est proche d'un alliage de type $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -like, dont la composition chimique est $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ (onglet violet sur la Figure 41b).

La suite de ce chapitre est consacrée à l'étude de cette nouvelle composition dont un lingot a été élaboré (Figure 41b). Cette composition unique n'a jamais été étudiée dans la littérature ouverte. Le lingot a été homogénéisé à 1000°C pendant 190h puis traité thermiquement au-dessus du transus β à 900°C pendant 2 heures afin d'être mis en solution et enfin trempé à l'eau (Figure 41c).

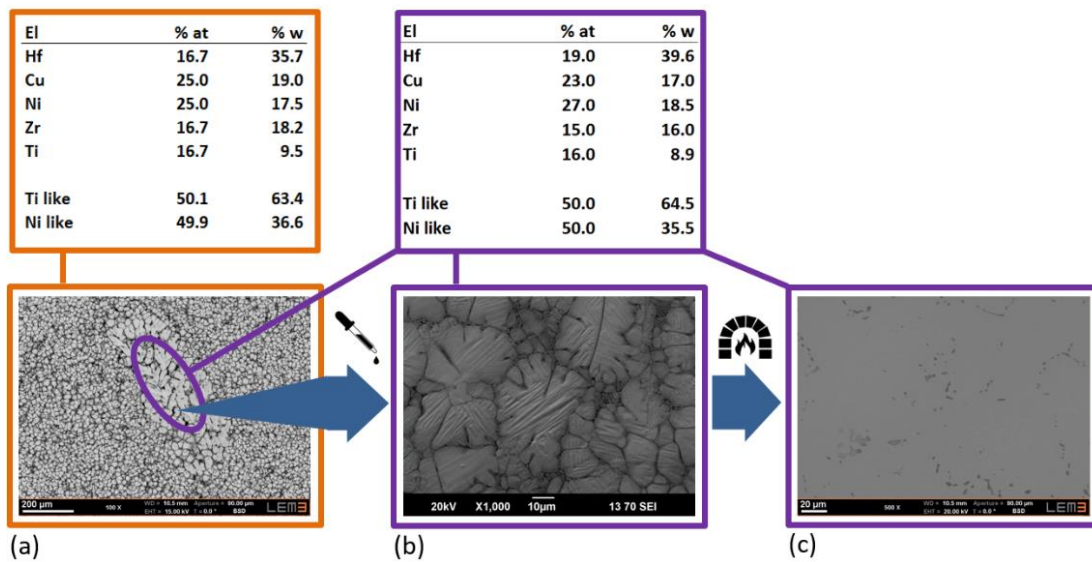


Figure 41 – observation au MEB des étapes des étapes d’élaboration d’un HE-AMF : a) $(TiHfZr)_{50}(NiCu)_{50}$ AC, b) $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$ AC, c) $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$ ST + WQ.

11. Etude de la nouvelle composition $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$

Dans ce paragraphe, les caractéristiques mécaniques associées à l'effet mémoire à haute température du nouvel alliage quinaire $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ ont été comparées à celles d'un alliage ternaire de référence $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{18}$ connu de la littérature et étudié par Firstov et al. en 2004 [46] dans son état ST + WQ.

Pour analyser les caractéristiques en fatigue thermique des alliages TiHfZrNiCu et NiTiZr, des éprouvettes de flexion de dimensions $20 \times 4 \times 0,7 \text{ mm}^3$ des différentes compositions ont été placées dans une chambre de choc thermique afin d'être soumises à 200 cycles de fatigue thermique. Chacun des cycles dure 60 minutes, les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. La température maximale du cycle est inférieure à 400°C sans atmosphère protectrice afin d'imiter au mieux une utilisation industrielle de l'effet mémoire de forme à haute température. Les échantillons ont ensuite été analysés en DSC, DRX et MEB après un nombre de cycles prédéfini.

Afin de démontrer l'effet mémoire, des essais thermomécaniques de flexion trois points ont été effectués sur les éprouvettes rectangulaires de fatigue thermique. Les essais sous contrainte constante ont été effectués en appliquant une charge statique de 500 MPa sur l'appui central du montage. Les essais sont monitorés à l'aide d'un ordinateur connecté à un dispositif d'acquisition de données (LabView) qui fournit la courbe déplacement-température pour les étapes de chauffage et de refroidissement. Les essais de flexion trois points ont été effectués après les cycles de fatigue thermique prédéfinis, à savoir : 1, 50 et 200 (respectivement nommés C1, C50 et C200).

11.1. Validations des critères liés à la haute entropie

Le Tableau 3 compare différents HE-AMFs en fonction des cinq critères proposés dans le chapitre 1. Dans ce tableau, l'alliage CrMnFeCoNi, principalement étudié par Cantor et al. [13], satisfait l'intégralité des critères et servira de témoin même s'il ne présente pas de changement de phase. Les alliages NiTi-like de la littérature ne satisfont au mieux que le critère de haute entropie $\Delta S_{\text{mix}}/R$ [13–15, 118, 120, 129, 130].

Tableau 3 - Les différents critères et leurs valeurs de satisfaction : les valeurs grisées ne sont pas validées.

Alliages		$\Delta s_{mix}/R$ $x > 1.5$	ΔH_{mix} (kJ/mol) $x \in [-10; 10]$	δ (%) $x \in [0; 6.6]$	EN Pauling $x \approx 0$	VEC $x \notin [6.87; 7.99]$
CrMnFeCoNi	Cantor 2004	1.61 <input checked="" type="checkbox"/>	-4.16 <input checked="" type="checkbox"/>	3.27 <input checked="" type="checkbox"/>	0.14 <input checked="" type="checkbox"/>	8.00 <input checked="" type="checkbox"/>
Ti ₁₆ Hf ₁₉ Zr ₁₅ Ni ₂₇ Cu ₂₃	Travail actuel	1.58 <input checked="" type="checkbox"/>	-29.08 <input checked="" type="checkbox"/>	10.71 <input checked="" type="checkbox"/>	0.27 <input checked="" type="checkbox"/>	7.23 <input checked="" type="checkbox"/>
(TiHfZr) ₅₀ (NiCu) ₅₀	Firstov 2015	1.59 <input checked="" type="checkbox"/>	-28.17 <input checked="" type="checkbox"/>	10.66 <input checked="" type="checkbox"/>	0.27 <input checked="" type="checkbox"/>	7.25 <input checked="" type="checkbox"/>
(TiHfZr) ₅₀ (NiCoCu) ₅₀	Firstov 2015, Chen 2019	1.76 <input checked="" type="checkbox"/>	-31.88 <input checked="" type="checkbox"/>	10.85 <input checked="" type="checkbox"/>	0.33 <input checked="" type="checkbox"/>	7.05 <input checked="" type="checkbox"/>
(TiHfZr) ₅₀ (NiPd) ₅₀	Canadinc 2019	1.59 <input checked="" type="checkbox"/>	-60.35 <input checked="" type="checkbox"/>	9.40 <input checked="" type="checkbox"/>	0.36 <input checked="" type="checkbox"/>	7.00 <input checked="" type="checkbox"/>
Ti ₂₅ Hf ₁₅ Zr ₁₀ Ni ₂₅ Cu ₂₅	Li 2019	1.55 <input checked="" type="checkbox"/>	-26.05 <input checked="" type="checkbox"/>	10.01 <input checked="" type="checkbox"/>	0.25 <input checked="" type="checkbox"/>	7.25 <input checked="" type="checkbox"/>

Critère invalidé
 Critère validé

Le second critère considère l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} , issue de la relation de Gibbs. C'est le critère le plus difficile à satisfaire dans les AHEs à mémoire de forme de type NiTi-like. Ce critère prend en compte la somme pondérée de l'enthalpie de chaque paire d'éléments dans une composition complexe de n éléments. Un alliage dont l'enthalpie des mélanges est comprise entre -10 et 10 kJ.mol⁻¹ dans la relation de Gibbs est plus prompt à former une solution solide. Le Tableau 4 montre les valeurs de chacune des paires d'éléments, pour l'alliage de Cantor et al. (Tableau 4b) et les alliages NiTi-like (Tableau 4a) issus de la littérature scientifique. Les matrices des éléments d'équivalence de transformation d'un alliage binaire en alliage quinaire ou senaire sont entourées en orange pour les Ti-eq et en violet pour les Ni-eq. Ce tableau montre des valeurs élevées lors d'une composition binaire d'un élément Ni-eq avec un élément Ti-eq. Ainsi, le critère d'enthalpie ne pourra pas être respecté sur les HE-AMFs de type NiTi-like.

Tableau 4 - Matrice des enthalpies des combinaisons binaires possibles : a) dans un alliage NiTi-like, b) dans l'alliage de Cantor et al. [13].

		Ti-eq						
a)		Ti	Hf	Zr	Ni	Cu	Co	Pd
	Ti	0	0	-35	-9	-28	-65	
	Hf	0	0	-42	-17	-35	-80	
	Zr	0	0	-49	-23	-41	-91	
	Ni	-35	-42	-49	0	4	0	
	Cu	-9	-17	-23	0	6	-14	
	Co	-28	-35	-41	4	6	-1	
	Pd	-65	-80	-91	0	-14	-1	

		Ni-eq				
b)		Cr	Mn	Fe	Co	Ni
	Cr	2	-1	-4	-7	
	Mn	2	0	-5	4	
	Fe	-1	0	-1	-2	
	Co	-4	-5	-1	4	
	Ni	-7	4	-2	4	

11.2. Caractérisation de la transformation martensitique des alliages

La Figure 42 montre les courbes issues des essais par DSC des deux alliages à mémoire de forme haute température $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ et $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{18}$. Ces deux alliages montrent une transformation réversible austénite/martensite à haute température ainsi qu'une enthalpie élevée (supérieure à $10 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) au premier cycle.

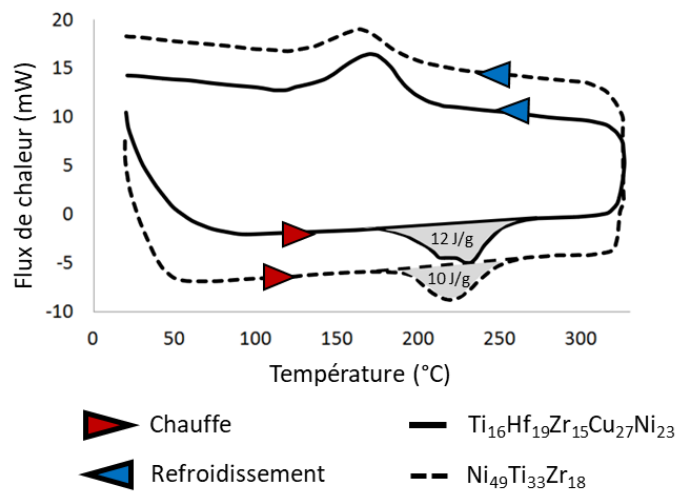


Figure 42 - Thermogramme des alliages à mémoire de forme à haute température : $\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}$ (trait plein) et $\text{Ni}_{49}\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{18}$ (trait pointillé).

La structure cristallographique des deux alliages a été identifiée à l'aide de la DRX à température ambiante (Figure 43). Les diffractogrammes montrent l'existence de la phase austénitique B2 et de la phase martensitique B19 nécessaires à l'effet mémoire de forme dans les alliages NiTi et NiTi-like [131]. Les diffractogrammes montrent aussi la présence d'intermétalliques (Ti_2Ni et Ti_3Ni_4) dans les deux alliages. Cependant, lors de l'étude de l'alliage ternaire, les pics des deux intermétalliques et le pic de la phase B2 semblent moins intenses que ceux du diffractogramme de l'alliages quinaire.

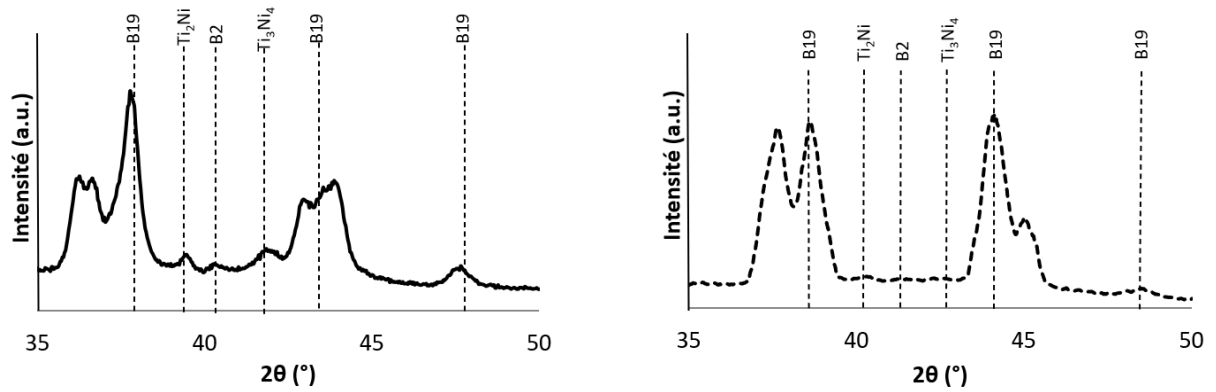


Figure 43 - Diffractogrammes des alliages à mémoire de forme à haute température : $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$ (trait plein) et $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$ (trait pointillé).

Le Tableau 5 présente les paramètres de maille des différentes phases présentes dans les alliages étudiés. Ces paramètres ainsi que les emplacements des pics des phases B2 et B19 sont en accord avec ceux observés par Firstov et al. pour $TiHfZrNiCu$ [46] et Bertheville et al. pour le $NiTiZr$ [61]. Nous pouvons montrer une très légère différence entre nos résultats et les travaux de Carl et al. [62], et Firstov et al. [16]. Ces légères différences de paramètres de maille peuvent s'expliquer par les petites variations de la teneur atomique des différents éléments entre les alliages ternaires et quinaires.

Tableau 5 - Paramètres de mailles issus des diffractogrammes DRX.

Alliages		Phase	Symétrie	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Angle en °
					Longueur en Å			
		a	b	c	β			
HE-AMFs	$Ni_{27}Cu_{23}Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}$ Peltier 2020	B19	Monoclinique	P2:b	3,179	4,162	5,013	102,224
		B2	Cubique	Im-3m	3,178			
		Ti_2Ni	Cubique	Fd-3	8,537			
		Ti_3Ni_4	Tetragonale	I4	3,108		3,108	
	$(NiCu)_{50}(TiHfZr)_{50}$ Firstov 2015	B19	Monoclinique	P2:b	3,155	4,167	4,967	100,95
		B2	Cubique	Im-3m	3,167			
AMFs	$Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$ Firstov 2004 Peltier 2020	B19	Monoclinique	P2:b	3,189	4,122	5,04	102,49
		B2	Cubique	Im-3m	3,163			
		Ti_2Ni	Cubique	Fd-3	8,451			
		Ti_3Ni_4	Tetragonale	I4	3,108		3,108	
	$Ni_{50}Ti_{30}Zr_{20}$ Bertheville 2005 Carl 2017	B19	Monoclinique	P2:b	3,077	4,075	4,925	103,93
		B2	Cubique	Im-3m				

L'étude en microscopie électronique montre plusieurs phases en présence dans les échantillons ST + WQ (Figure 44). La composition et la quantification des phases sont présentées sur le tableau de la Figure 44 pour l'alliage ternaire $NiTiZr$ et pour l'alliage quinaire $TiHfZrNiCu$. En plus de la matrice, on peut observer deux phases dans l'alliage à haute entropie : une phase « noire » riche en titane et pauvre en nickel, et une phase «

grise » riche en cuivre et pauvre en titane. Il convient de noter que la phase « noire » dans les deux alliages est semblable à Ti_2Ni [129] et que la phase « grise » est semblable à Ti_3Ni_4 [132–134], ce qui correspond à l’indexation des diffractogrammes DRX illustrée sur la Figure 43. On remarque qu’il n’y a qu’une seule phase en plus de la matrice dans l’alliage ternaire $NiTiZr$: la phase « noire » riche en titane.

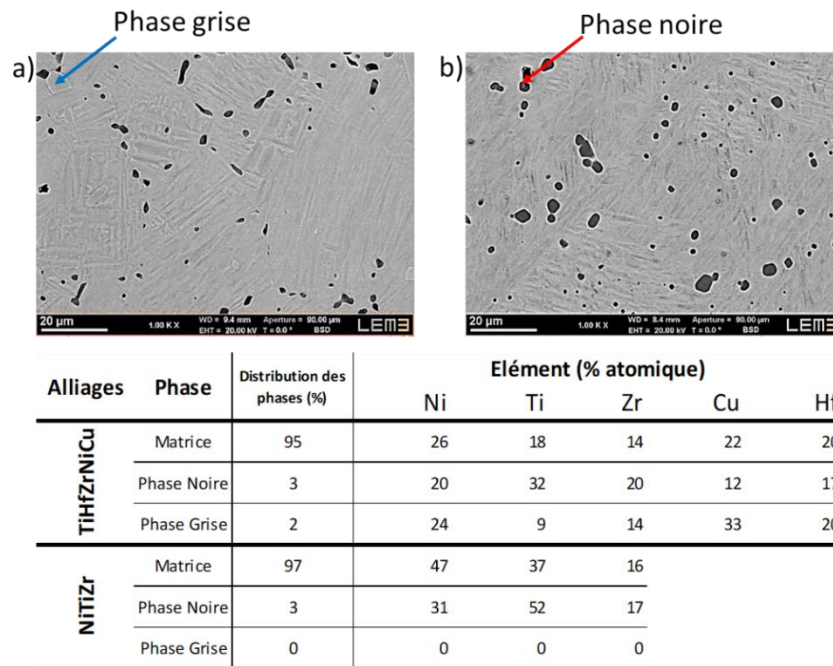


Figure 44 - Etude MEB des alliages à mémoire de forme à haute température :
a) $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$, b) $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$.

La Figure 45 montre l’effet mémoire de forme à haute température sous une contrainte de 500 MPa de l’alliage ternaire $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{19}$ et de l’alliage $Ni_{27}Cu_{23}Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}$ à haute entropie. Les essais mécaniques sont des essais de flexion 3-points sous contrainte constante (Figure 45a). Pour l’échantillon $Ni_{27}Cu_{23}Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}$ illustré en trait plein sur la Figure 45b, la déformation réversible maximale (ϵ_r) est de 2 %, aucune déformation irréversible (ϵ_{irr}) n’est observée. La réponse à la déformation de l’alliage $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{19}$, illustrée en pointillé à la Figure 45b, présente une grande déformation réversible (ϵ_r) pouvant atteindre 3,8 %. Comme pour l’alliage à haute entropie, aucune déformation irréversible (ϵ_{irr}) n’est observée. La déformation recouvrable mesurée sur l’alliage $TiHfZrNiCu$ est relativement faible par rapport à celle des autres AMFs usuellement utilisés dans l’industrie, notamment le Nitinol dont la déformation réversible est quatre fois supérieure. La limite de déformation réversible de l’alliage $TiHfZrNiCu$ est liée aux contraintes internes et à la distorsion de la maille intrinsèque à la métallurgie des AHEs.

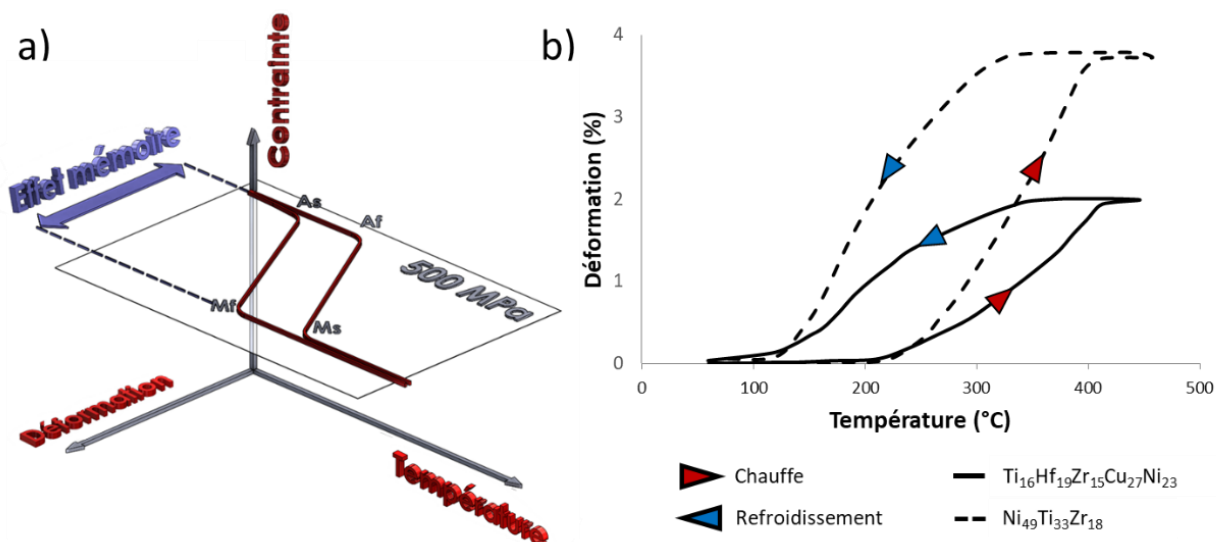


Figure 45 - Détermination de l'effet mémoire de forme à haute température : a) Schéma de l'EM sous la contrainte constante en flexion de 500 MPa, b) $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$ (trait plein) et $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$ (trait pointillé).

11.3. Analyse de l'évolution des propriétés mécaniques des alliages après cyclage thermique

Avant d'être analysés, les échantillons ont été vieillis sans contrainte en cyclage thermique dans une enceinte de choc climatique (entre 50°C et 325°C). Les échantillons et leur effet mémoire ont été testés en DSC, DRX, MEB après les cycles de vieillissement n°50 (C50) et n°200 (C200).

11.3.1. Analyse de l'évolution des propriétés par DSC

La Figure 46 montre les résultats de l'évolution des températures de transformation en calorimétrie des deux alliages à haute température. La Figure 46a montre l'état initial des alliages, La Figure 46b et la Figure 46c montrent respectivement les capacités des alliages après les cycles C50 et C200. Les températures de transformation diminuent avec le nombre de cycles pour les deux alliages, mais l'effondrement de M_p (température du sommet du pic de transformation au refroidissement) et A_p (température du sommet du pic de transformation pendant le chauffage) est plus rapide pour le NiTiZr que pour le TiHfZrNiCu. La Figure 46d montre l'évolution de l'enthalpie de transformation

pendant la fatigue thermique. Les valeurs d'enthalpie sont obtenues en mesurant la surface entre la ligne de base et les pics sur les courbes DSC de refroidissement et de chauffage.

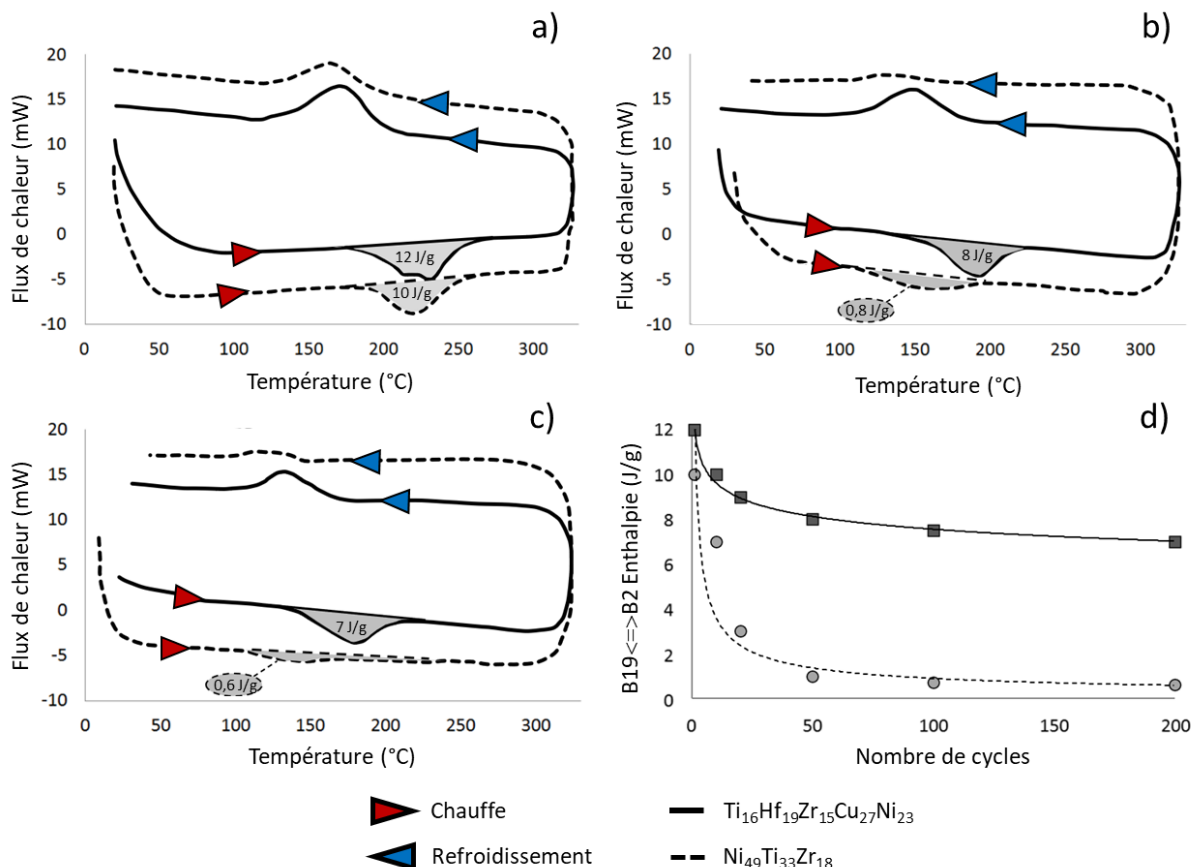


Figure 46 - Courbes DSC des deux alliages lors de la fatigue thermique : a) cycle 1, b) cycle 50, c) cycle 200, d) Evolution de l'enthalpie.

La Figure 46d montre aussi que, contrairement à l'HE&HT-AMF, l'enthalpie du NiTiZr diminue et atteint un niveau proche de zéro après 200 cycles thermique entre 50°C et 325°C. Toutes les courbes DSC de l'étude sont exemptes de formation de phase R malgré la fatigue thermique à haute température. Avec le nombre croissant de cycles, les températures des points de transformation et l'enthalpie des deux alliages diminuent.

11.3.2. Analyse par DRX

La Figure 47 montre l'évolution des phases lors du cyclage thermique des deux alliages. Avec un nombre croissant de cycles, il est observé que la fraction de martensite B19 diminue tandis que la fraction d'austénite B2 augmente pour l'alliage à mémoire de forme ternaire NiTiZr. Nous pouvons également identifier une légère augmentation des composés intermétalliques Ti_2Ni , qui sont couramment observés dans ce type d'alliages ternaires [135, 136]. Bien que l'alliage quinaire contienne les deux phases B19 et B2 dès le premier cycle, aucune évolution n'est visible sur les diffractogrammes de la Figure 47b.

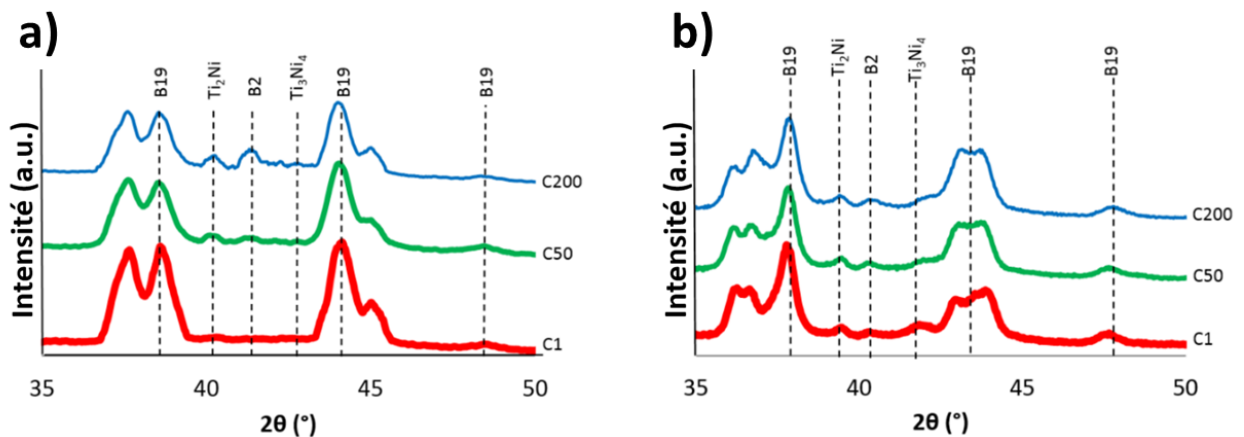


Figure 47 - Evolution des courbes DRX des deux alliages pendant la fatigue thermique : a) NiTiZr, b) TiHfZrNiCu.

11.3.3. Analyse par MEB

Les études en microscopie électronique, représentées par la Figure 48 pour l'alliage ternaire et la Figure 49 pour l'alliage quinaire, montrent une augmentation de l'hétérogénéité de composition et une évolution des phases en présence, surtout pour l'alliage ne contenant que trois éléments (NiTiZr). L'alliage quinaire quant à lui présente une grande stabilité tout au long de l'étude. La composition et la quantification des phases sont présentées sur la Figure 48 pour NiTiZr et la Figure 49 pour TiHfZrNiCu.

Dans le cas de l'alliage ternaire, on remarque que deux phases sont présentes après le cycle C200 de fatigue thermique en plus de la matrice : une phase « noire » et une phase

« grise ». La phase « noire » est très riche en Ti, elle était présente dès le premier cycle et sa fraction reste stable même après 200 cycles. La phase "grise" apparaît pendant les premiers cycles (avant C50) et apparaît aux joints de grains.

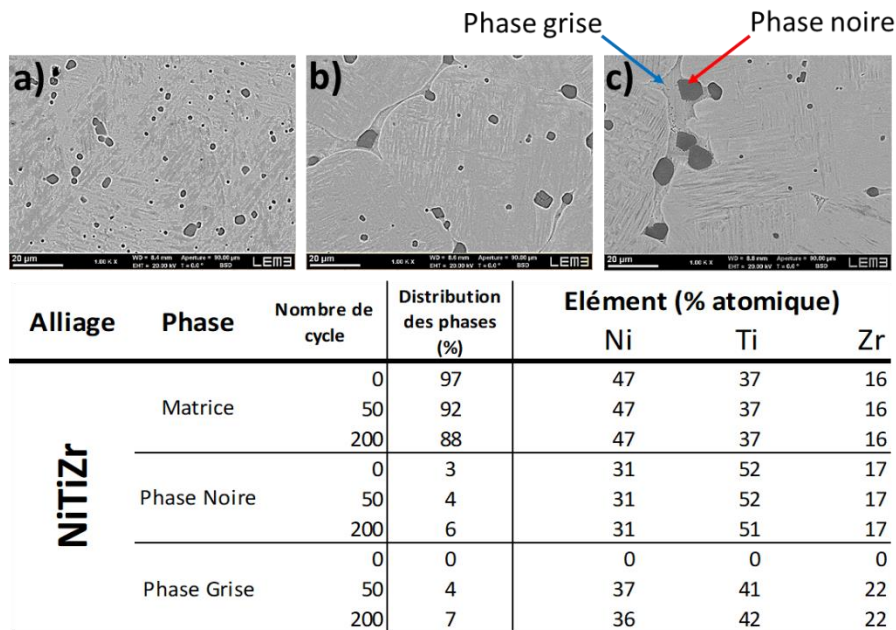


Figure 48 - Distribution des phases dans l'alliage ternaire NiTiZr en fonction du nombre de cycles : a) 1^{er} cycle, b) 50 cycles, c) 200 cycles.

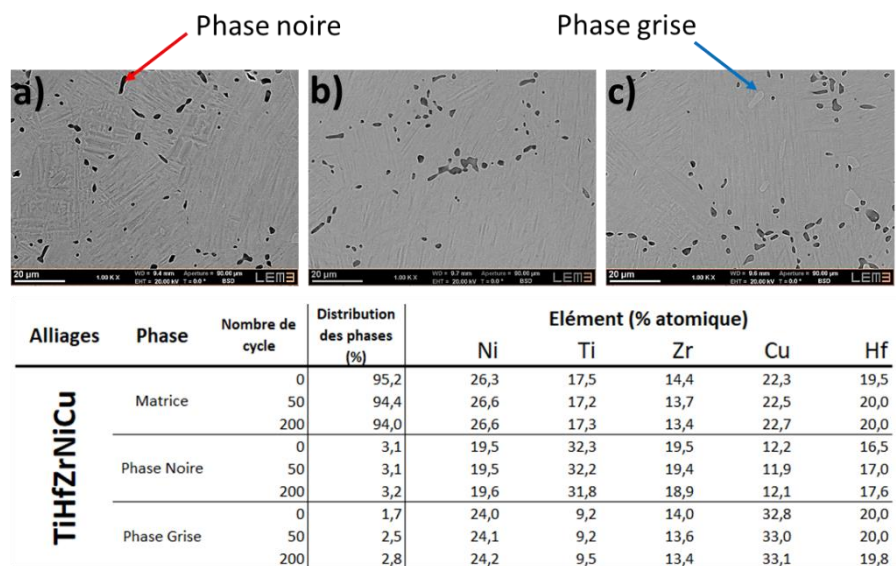


Figure 49 - Distribution des phases dans l'alliage à haute entropie TiHfZrNiCu en fonction du nombre de cycles : a) 1^{er} cycle, b) 50 cycles, c) 200 cycles.

Dans le cas du HE&HT-AMF, les deux phases noire et grise sont présentes avant le cyclage thermique. Ces phases sont toujours présentes après 200 cycles de fatigue thermique. La phase « noire » est riche en Ti alors que la phase "grise" est pauvre en titane. Ces analyses au MEB montrent que la quantité de phases n'évolue pas ou peu dans l'alliage quinaire.

11.4. Caractérisation de l'effet mémoire à haute température

La Figure 50 montre l'évolution de l'effet mémoire de forme à haute température sous contrainte en flexion trois points de l'alliage ternaire (Figure 50a) et de l'alliage HE&HT-AMF (Figure 50b). Bien que la déformation réversible de l'alliage NiTiZr avant vieillissement soit d'environ 4%, une grande déformation irréversible est présente après 200 cycles thermiques. La Figure 50a montre la dérive des points de transformation sous contrainte pour l'alliage NiTiZr et confirme les résultats des tests DSC à partir du cinquantième cycle thermique. Les analyses EDX et MEB mettent en évidence l'existence de plusieurs autres phases à C200, qui modifient alors la composition de la matrice et induisent la diminution de la déformation recouvrable.

La Figure 50b montre que l'effet mémoire de forme de l'alliage à haute entropie est limité (deux fois plus petit que celui de l'alliage ternaire NiTiZr) mais cet effet mémoire ne se dégrade pas lors de la fatigue thermique. Néanmoins, il convient de signaler que les performances de fonctionnement à haute température en utilisation prolongée de ce nouvel alliage sont supérieures à celles observées pour toutes les classes d'alliages à mémoire de forme étudiées [14, 15, 129] et qu'aucune déformation irréversible n'est à observer. La diffusion lente justifie partiellement l'origine de la longue durée de vie de l'alliage à haute entropie sous atmosphère non protectrice. La déformation sévère du réseau cristallin explique à elle seule l'origine du faible effet mémoire observé sur le HE&HT-AMF.

En comparant les essais sur les deux compositions, $\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23}\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15}$ est beaucoup plus stable à haute température tout au long de l'étude et cette observation se vérifie avec toutes les méthodes de caractérisation effectuées.

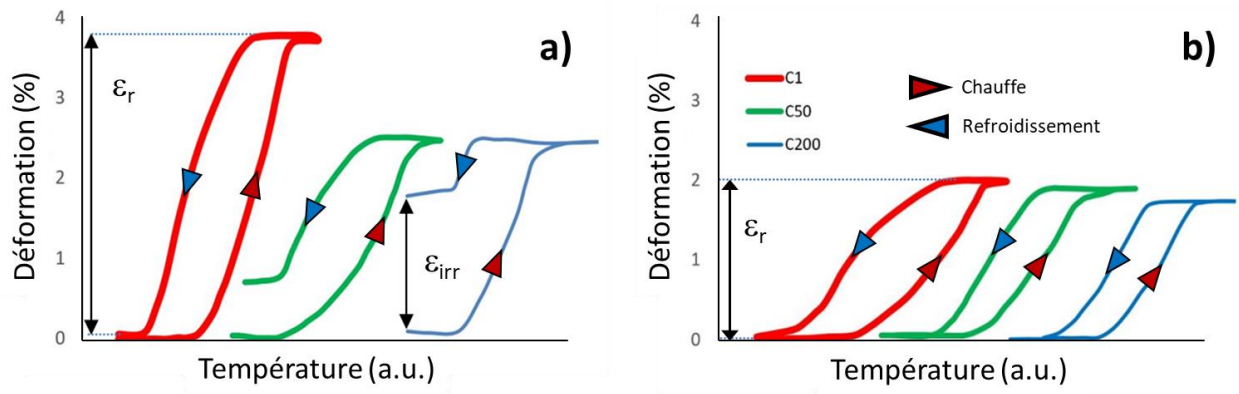


Figure 50– Déformation en flexion 3-points de l'éprouvette. Effet mémoire à haute température des deux alliages en fonction du nombre de cycles en fatigue thermique : a) $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$, b) $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$.

12. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, deux alliages à mémoire de forme ont été développés et caractérisés : un ternaire (NiTiZr) et un quinaire (NiTiZr+CuHf ou TiHfZrNiCu). Le premier est un alliage à mémoire de forme à haute température (HT-AMF) alors que le second est un alliage à mémoire de forme à haute entropie et à haute température (HE&HT-AMF). Ces deux alliages ont été étudiés expérimentalement en termes de composition, de transformation martensitique et de réponses mécaniques après des cycles de fatigue thermique. L'analyse et la comparaison des résultats expérimentaux obtenus conduisent aux conclusions suivantes :

- Après un traitement thermomécanique, l'alliage NiTi-like à haute entropie mis au point au cours de cette étude présente une solution solide quasi monophasée alors qu'il ne vérifie qu'un seul des critères établis menant à un alliage fonctionnel à haute entropie.
- Après le premier cycle thermique, l'alliage quinaire et l'alliage ternaire ont la même enthalpie et les mêmes points de transformation.
- Toutes les méthodes de caractérisation confirment la diminution ou la perte de l'effet mémoire de forme de l'alliage ternaire NiTiZr à partir du dixième cycle de fatigue thermique.
- Les techniques expérimentales utilisées confirment la très grande stabilité de l'effet mémoire de l'alliage quinaire TiHfZrNiCu et ce jusqu'au 200^{ème} cycle de fatigue thermique.

Les tests effectués dans ce chapitre montrent que les alliages à mémoire de forme à haute entropie fonctionnent et peuvent combler les carences chimiques des AMFs conventionnels à haute température. La diffusion lente, un des effets résultant de la haute entropie, semble être l'effet qui contribue à améliorer les performances en service des HE et HT AMFs pendant les cycles thermiques à haute température. En outre, il convient de mentionner que la distorsion sévère de la maille cristallographique et l'effet cocktail n'interdisent pas l'effet de mémoire mais peuvent le limiter. Le fait que l'effet mémoire du HE&HT-AMF soit inchangé après 200 cycles à 325°C suggère que l'alliage développé peut être utilisé efficacement pour les actionneurs à haute température, et ce sans aucune protection gazeuse.

Chapitre 4 - Elaboration et étude d'un alliage superélastique à haute entropie sur la base d'un alliage binaire Ti-26Nb

Pour les AMFs, le comportement superélastique (SE) s'observe à partir d'une contrainte critique, celle-ci augmente lorsque la température croît. Cette dépendance à la température est une caractéristique qui limite grandement l'utilisation des AMFs dans les applications à haute température. Dans ce chapitre, nous chercherons une gamme d'alliage SE ou PE (pseudo élastique) à base de TiNb dans laquelle la contrainte critique pourra être optimisée par composition chimique ou traitement thermomécanique afin d'être moins dépendante à la température. L'effet PE comprend une invariance ou une faible dépendance des contraintes de transformation à la température. Ce comportement invariant est souhaitable pour une certaine gamme d'applications qui impliquent de grandes fluctuations de température notamment dans le milieu aérospatial [11, 23, 137]. La Figure 51 présente certaines nouveautés dans le développement des applications des AMFs dans ce domaine : Figure 51a - développement de microsattellites grâce aux charnières miniaturisées, Figure 51b - Roue de ROVER à base de fils tissés en NiTi SE [138], Figure 51c - Tenue de contention à fibres NiTi SE [139].

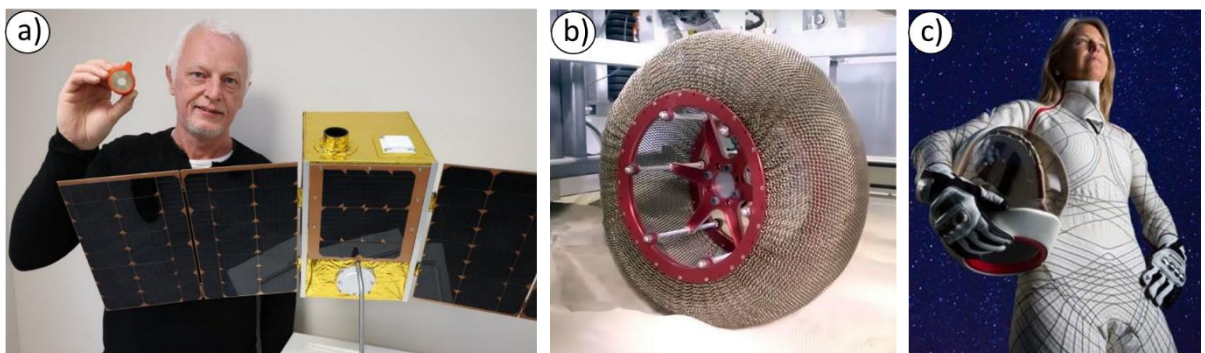


Figure 51 - Applications récentes des AMFs dans le milieu aérospatial : a) Miniaturisation des actionneurs et des charnières des CubeSats (Nimesis Technology), b) Roue de Rover en fil d'AMFs tissés [138], c) Nouvelle combinaison de contention BioSuit [139].

Actuellement, l'intérêt croissant pour l'exploration spatiale par des entreprises privées ou des organismes gouvernementaux stimule la demande de nouveaux matériaux aux nouvelles propriétés. L'exploration lunaire ou celle d'un autre corps céleste comme une planète, Mars par exemple, ou une comète comme 67P/Churyumov-Gerasimenko, nécessite des matériaux qui fonctionnent sur une grande échelle de température car la grande différence de température entre le jour (partie de l'astre exposée au soleil) et la nuit (partie de l'astre non-exposée au soleil) peut atteindre 300°C comme pour sur la Lune, de 130°C sur la face éclairée à -170°C sur la face cachée [140]. Le changement de température pour la planète Mars est moins contrasté, de 20°C à -150°C [141]. Les ingénieurs de la mission Rosetta [142–144], qui a permis de faire « atterrir » une sonde sur une comète dont la vitesse avoisine les 55 000 km/h, ont eu recours aux AMFs pour développer de nouveaux systèmes de propulsion et d'arrimage. Ces alliages particuliers avec un comportement SE ou PE sur une large gamme de températures peuvent servir de charnières, de ressorts pour les télescopes ou panneaux solaires déployables, ainsi que de constituants pour les roues des engins motorisés d'exploration [145, 146].

Dans cette optique, ce chapitre sera consacré à l'élaboration d'un nouvel alliage superélastique à haute entropie dont l'effet pourra être utilisé à haute température. La microstructure de cet alliage sera étudiée. L'alliage sera ensuite caractérisé mécaniquement à basse et haute température. Le comportement de cet alliage à haute entropie sera comparé aux comportements d'autres alliages à basse entropie connus de la littérature comme les alliages binaires SE $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ et $\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{26}$ (% atomique) et un alliage quaternaire de base titane ($\text{Ti}_{77}\text{Mo}_{13}\text{Zr}_6\text{Sn}_4$) nommé TMATM ou BETAIII pseudo élastique.

13. Composition d'un alliage superélastique à haute entropie

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que les HE-AMFs de type NiTi-like sont peu enclins à favoriser l'apparition d'une solution solide monophasée. En effet, les quatre critères choisis pour l'élaboration d'AHEs (ΔH_{mix} , EN, VEC et δ) ne sont pas validés lors des mélanges binaires des Ti-eq et des Ni-eq.

Dans ce chapitre, la composition d'un alliage binaire Ti-Nb sera transformée en composition à haute entropie. Les alliages de ce type sont susceptibles d'avoir un comportement superélastique, pseudoélastique ou effet mémoire. Ces AMFs sont transformables facilement à froid par laminage et tréfilage. Le choix de l'alliage à transformer se porte alors sur la version superélastique de cet alliage binaire : le $\text{Ti}_{74}\text{Nb}_{26}$ appelé Ti26Nb (% atomique) [17, 18].

13.1. Les critères d'équivalence dans la composition chimique des AMFs à haute entropie

La Figure 52a présente la stratégie de transformation d'un alliage binaire en alliage quinaire en fonction des équivalents des cinq principaux éléments chimiques constitutifs des AMFs conventionnels (Figure 52b). Dans le cas de l'alliage binaire TiNb, Ti peut être partiellement remplacé par Hf et Zr ; Nb peut être partiellement remplacé par Ta : l'alliage $\text{Ti}_x\text{Nb}_{100-x}$ est alors transformé en alliage $(\text{TiHfZr})_x(\text{NbTa})_{100-x}$ [147–149].

Le choix de la composition de l'alliage à haute entropie étudié dans ce chapitre s'appuie sur la littérature scientifique des alliages nommés TNTZ (Titane, Niobium, Tantale, Zirconium). Dès le début des années 2000, Ahmed et al. [150] et Niinomi et al. [151] ont travaillé sur des compositions quaternaires des alliages TNTZ. Ces études portent sur des alliages proches d'une composition quaternaire Ti-24Nb-like

($Ti_{69,5}Zr_{4,9}Nb_{23,8}Ta_{1,8}$ pour Ahmed et al. et $Ti_{71,6}Zr_{3,5}Nb_{20,2}Ta_{4,7}$ pour Niinomi et al.) et montrent la présence d'un changement de phase de la martensite γ'' vers l'austénite β . La substitution d'une partie de l'élément niobium par l'élément tantale semble fonctionner. Plus récemment, en 2016, Hussein et al. [152] ont proposé un alliage ternaire $Ti_{77}Nb_{17}Ta_7$ de type Ti-24Nb-like où le tantale remplace le niobium à hauteur de 7%. D'autre part, deux études montrent que sur un alliage Ti-20Nb-like, trop peu chargé en éléments équivalent du niobium (Nb-eq), et sur un alliage Ti-30Nb-like trop chargé en Nb-eq, le changement de phase martensitique n'est pas apparent. Les travaux de Yang et al. [153] portent sur un alliage quaternaire $Ti_{50}Zr_{30}Nb_{10}Ta_{10}$ et les travaux de Podolskiy et al. [154] sur un alliage à haute entropie $Ti_{30}Hf_{15}Zr_{25}Nb_{20}Ta_{10}$.

Si les cinq alliages cités précédemment ne montrent pas tous d'effet mémoire ou d'effet superélastique, ces études font remarquer la grande capacité des alliages de type Ti-Nb-like à être déformés à froid, que ce soit par laminage ou lors d'essais de traction. La mise en forme à froid aisée est un des critères de validation de la composition de l'alliage étudié dans ce chapitre.

Podolskiy et al. [154] ont développé un alliage dont la composition est trop chargée en élément Nb-eq pour être un HE-AMF (30% de Nb-eq). Néanmoins, la répartition des éléments Ti-eq choisie par Podolskiy et al. montre un intérêt pour l'étude en cours. En effet, l'alliage à haute entropie $Ti_{30}Hf_{15}Zr_{25}Nb_{20}Ta_{10}$ possède des caractéristiques mécaniques intéressantes sans présenter de transformation de phase :

- un module élastique faible ($E_s=80$ GPa)
- une limite élastique élevée ($\sigma_s=1000$ MPa)
- une déformation élastique élevée ($\epsilon_r=1,5\%$)
- une plasticité raisonnable même à basse température ($\epsilon_{ir}=15\%$).

Ainsi la répartition des éléments Ti-eq de la composition de l'alliage étudié dans ce chapitre découlera naturellement de la répartition choisie par Podolskiy et al. Il faut transformer l'alliage Ti-30Nb-like ($Ti_{30}Hf_{15}Zr_{25}Nb_{20}Ta_{10}$) en alliage Ti-26-like, c'est-à-dire diminuer la part des Nb-eq et augmenter la part des Ti-eq. Pour favoriser l'entropie

de l'alliage à venir, la part de 4% des de Nb-eq sera complètement transposée en Hafnium qui est l'élément dont la composition est la plus faible dans la partie Ti-eq. De même, la part des Nb-eq sera équitablement répartie entre les éléments niobium et tantale.

De ce fait, la composition de l'alliage étudié dans ce chapitre a été fixée à $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$ (at%).

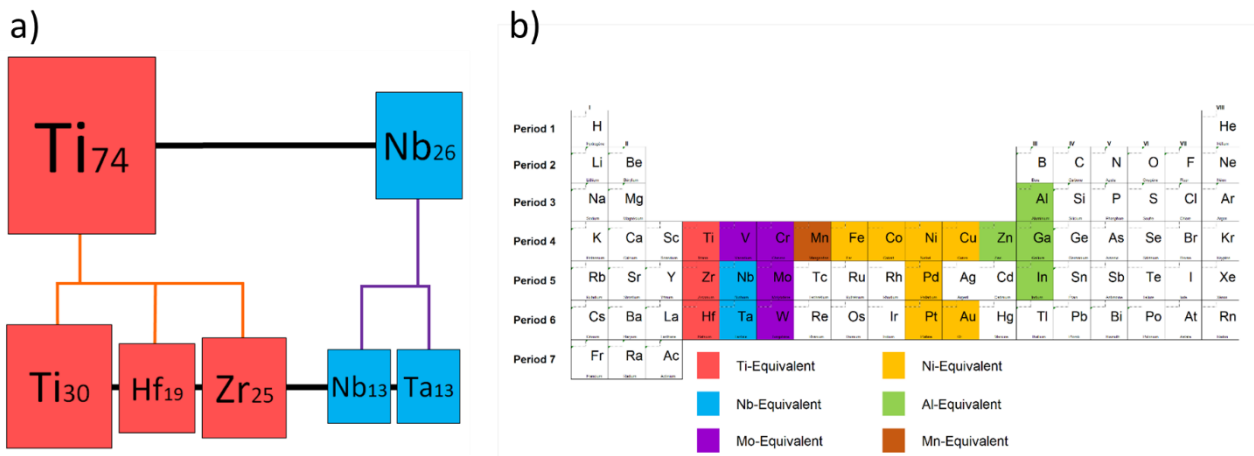


Figure 52 - Présentation des équivalents potentiels : a) Schéma de transposition d'un alliage binaire Ti-Nb en alliage quinaire (TiHfZr)(NbTa), b) Cartographie des éléments d'équivalence des composants principaux.

13.2. Les critères de validité de la HE dans la composition chimique des AMFs

Comme précédemment, les différents critères ont été calculés pour ce nouvel alliage. Ces valeurs sont comparées à celles de la littérature et à celles de l'alliage de Cantor [13]. Le Tableau 6 présente la valeur de ces critères pour les alliages étudiés dans ce chapitre. Par ailleurs, il est utile de rappeler les éléments suivants :

- $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$ est l'alliage principal de ce chapitre.
- $Ti_{74}Nb_{26}$ est l'alliage binaire dont est issue la formulation quinaire $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$. Ces deux alliages seront comparés en fonction de leur effet SE et de leur déformation à froid [17–19, 155].

- $Ti_{49}Ni_{51}$ est l'AMF le plus utilisé pour les applications industrielles car son élasticité est supérieure à 6%. Les alliages $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$ et $Ti_{49}Nb_{51}$ seront comparés pour leur tenue en service à hautes températures [156].
- BETA III est un alliage quaternaire à basse entropie dont la teneur en Ti est de 77 % atomique comme $Ti_{74}Nb_{26}$. Cet alliage est connu pour son effet PE insensible à la température d'utilisation et sa grande malléabilité [157–162].

L'alliage $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$ utilisé pour cette étude a été choisi car il remplit tous les critères afin d'obtenir un alliage monophasé avec une bonne malléabilité à froid.

Tableau 6 - Critères de formation des AHE, ΔS_{mix} et ΔH_{mix} correspondent respectivement à l'entropie et à l'enthalpie du mélange, δ correspond à la différence des rayons atomique, EN signifie l'électronégativité selon Pauling et VEC (Valence Electronic Concentration).

Alliages		ΔS_{mix} $x > 1.5$	ΔH_{mix} (kJ/mol) $x \in [-10; 10]$	δ (%) $x \in [0; 6.6]$	EN Pauling $x \approx 0$	VEC $x \in [6.87; 7.99]$
CrMnFeCoNi	Cantor et al. 2004	1.61 <input checked="" type="checkbox"/>	-4.16 <input checked="" type="checkbox"/>	3.27 <input checked="" type="checkbox"/>	0.14 <input checked="" type="checkbox"/>	8.00 <input checked="" type="checkbox"/>
(Ti₃₀Hf₁₉Zr₂₅)(NbTa)₂₆	Travail actuel	1.55 <input checked="" type="checkbox"/>	2.07 <input checked="" type="checkbox"/>	4.87 <input checked="" type="checkbox"/>	0.11 <input checked="" type="checkbox"/>	4.26 <input checked="" type="checkbox"/>
Fe ₄₄ Ni _{27.5} Co _{16.5} Al ₁₀ Ta ₂	Zhang et al. 2018	1.32 <input checked="" type="checkbox"/>	-8.5 <input checked="" type="checkbox"/>	4.81 <input checked="" type="checkbox"/>	0.09 <input checked="" type="checkbox"/>	8.15 <input checked="" type="checkbox"/>
Ti ₅₀ Zr ₂₀ Hf ₁₉ Al ₁₀ Nb ₅	Wang et al. 2019	1.36 <input checked="" type="checkbox"/>	-12.33 <input checked="" type="checkbox"/>	5.87 <input checked="" type="checkbox"/>	0.13 <input checked="" type="checkbox"/>	4.11 <input checked="" type="checkbox"/>
(Ni ₂₇ Cu ₂₃)(Ti ₁₆ Hf ₁₉ Zr ₁₅)	Peltier et al. 2020	1.58 <input checked="" type="checkbox"/>	-29.08 <input checked="" type="checkbox"/>	10.71 <input checked="" type="checkbox"/>	0.27 <input checked="" type="checkbox"/>	7.23 <input checked="" type="checkbox"/>
(NiCu) ₅₀ (TiHfZr) ₅₀	Firstov et al. 2015	1.59 <input checked="" type="checkbox"/>	-28.17 <input checked="" type="checkbox"/>	10.66 <input checked="" type="checkbox"/>	0.27 <input checked="" type="checkbox"/>	7.25 <input checked="" type="checkbox"/>
(NiCoCu) ₅₀ (TiHfZr) ₅₀	Yaacoub et al. 2020, Firstova e al. 2015	1.76 <input checked="" type="checkbox"/>	-31.88 <input checked="" type="checkbox"/>	10.85 <input checked="" type="checkbox"/>	0.33 <input checked="" type="checkbox"/>	7.05 <input checked="" type="checkbox"/>
(NiPd) ₅₀ (TiHfZr) ₅₀	Canadinc et al. 2018	1.59 <input checked="" type="checkbox"/>	-60.35 <input checked="" type="checkbox"/>	9.40 <input checked="" type="checkbox"/>	0.36 <input checked="" type="checkbox"/>	7.00 <input checked="" type="checkbox"/>
Ni ₂₅ Cu ₂₅ Ti ₂₅ Hf ₁₅ Zr ₁₀	Li et al. 2019	1.55 <input checked="" type="checkbox"/>	-26.05 <input checked="" type="checkbox"/>	10.01 <input checked="" type="checkbox"/>	0.25 <input checked="" type="checkbox"/>	7.25 <input checked="" type="checkbox"/>
BETA III	Froes et al. 1985, Laheurte et al. 2007	0.9 <input checked="" type="checkbox"/>	-29.08 <input checked="" type="checkbox"/>	10.71 <input checked="" type="checkbox"/>	0.27 <input checked="" type="checkbox"/>	7.23 <input checked="" type="checkbox"/>

Critère validé
 Critère non validé

14. Elaboration de l'alliage et caractérisation de l'effet SE

14.1. Elaboration

Les deux alliages Ti-26Nb (binaire) et Ti-26Nb-like (quinaire) ont été produits par creuset à froid à partir de métaux et d'alliages mères de grande pureté dont le fournisseur est Goodfellow (99,99 % Ti, 99,99 % Zr, 99,99 % Nb, 99,99 % Ta et 99,7 % Hf₉₇Zr₃). Les lingots ont ainsi été élaborés selon les procédures mises en place au LEM3 depuis 2009 et les travaux de Elmay et al. [17, 18, 155]. Dans le cas de l'alliage de type Ti-26Nb-like qui contient une grande part de tantale, la procédure est légèrement modifiée. En effet, le point de fusion du tantale est de 3017°C, soit 540°C de plus que le point de fusion du niobium. Un tel écart de température de fusion nécessite l'usage d'un alliage tampon. Un lingot d'alliage ternaire Ta₄₀Nb₄₀Zr₂₀ a d'abord été produit pour servir d'alliage mère. Cet alliage primaire a été refondu dix fois pendant vingt minutes pour assurer la solubilité totale de l'élément Ta avec les éléments Nb et Zr. À la fin de cette étape, l'analyse chimique de la composition de l'alliage mère a été vérifiée par EDX et spectroscopie à rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS). Ces méthodes ont fait leur preuve dans l'étude et la fabrication d'alliages, notamment dans la quantification des éléments [163]. L'alliage primaire contient autant de Nb et de Ta (% atomique) que l'alliage désiré Ti₃₀Hf₁₉Zr₂₅(NbTa)₂₆. Ce choix a pour but de faciliter la mise en œuvre des mélanges entre les deux alliages mères Nb₄₀Ta₄₀Zr₂₀ et Hf₉₇Zr₃ et l'élément Ti. De plus, l'alliage final à cinq éléments est refondu 10 fois (sans ouverture de l'enceinte inertée avec de l'argon ultra pur) pour permettre la dissolution totale du niobium et du tantale dans l'alliage à haute entropie. Les analyses chimiques des alliages ainsi produits apparaissent dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Analyses chimiques des deux alliages NbTaZr et TiHfZrNbTa

Elément en % atomique		Zr	Nb	Ta	Ti	Hf	
Alliage mère	Composition visée	20,0	40,0	40,0			
	Analyse	EDX	19,3	41,0	39,7		
		WDS	19,7	40,1	40,2		
Alliage final	Composition visée	25,0	13,0	13,0	30,0	19,0	
	Analyse	EDX	24,5	13,9	12,9	28,7	20,0
		WDS	24,8	13,0	13,2	29,2	19,9

Le Tableau 7 montre que les compositions ciblées dans le cadre de cette étude sont validées expérimentalement pour l’alliage mère NbTaZr et l’alliage final TiHfZrNbTa. L’analyse EDX montre une dispersion plus large que l’analyse WDS (dans le cas de l’élément titane l’erreur est respectivement de 1,3% pour l’analyse EDX et 0,8% pour la méthode WDS) mais les erreurs relatives dues aux deux méthodologies peuvent être comparables [164].

14.2. Etude de la déformation des alliages de l’étude

Contrairement au chapitre précédent, les alliages étudiés dans ce chapitre doivent pouvoir être facilement mis en forme. Pour effectuer des essais mécaniques relatifs sur des alliages très différents, nous avons choisi de travailler sur une géométrie d’éprouvette identique pour tous les échantillons (Figure 53b). Ainsi tous les alliages industriels (NiTi et BETA III) et les alliages produits (Ti-26Nb et Ti-26Nb-like) ont été laminés à froid à température ambiante à l’aide d’un laminoir ROLLIN à rouleaux à gorges carrées (Figure 53c). Les échantillons présentent une section carrée finale de 1,5x1,5mm² (Figure 53a). L’alliage BETA III (section ronde initiale de diamètre de 6 mm), l’alliage Ti-26Nb et l’alliage Ti-26Nb-like (dont les sections carrées initiales sont de 20x20mm²) sont faciles à mettre en forme à froid jusqu’à la section carrée finale. Le lingot se transforme en fil après le passage successif dans les 20 gorges qui sont de plus en plus étroites. Ces différentes étapes de laminage à froid s’effectuent sans aucun traitement thermique de recuit intermédiaire. L’alliage quinaire à haute entropie produit pour cette étude présente donc une très bonne malléabilité comme celle observée après laminage à froid par Elmay et al. [17, 155] sur un alliage binaire Ti-26Nb, par Lohmuller

et al. [121] sur un alliage CrMnFeCoNi développé par Cantor et al. [13] et sur l'alliage BETA III [157, 161].

L'alliage NiTi est fourni avec une section ronde initiale de 4 mm de diamètre. Pour cet alliage, des traitements thermiques sont obligatoires après chaque étape de déformation de 30% afin d'adoucir la matrice. Quatre recuits à 600°C sont nécessaires pour réussir à produire un fil de section carrée de 1,5x1,5mm². Les étapes de laminage à froid et les différents traitements thermiques sont résumés sur la Figure 53.

14.3. Traitement thermomécanique

Les échantillons des quatre alliages ont été homogénéisés et recuits dans un four de traitement thermique développé spécifiquement pour ces travaux de thèse dont le procédé est détaillé au chapitre 2. Ce four peut être mis sous une atmosphère ultra-protectrice. Le traitement thermique d'homogénéisation a été effectué à une température de 1200°C pendant 75h. Il est suivi d'une trempe à l'eau. Deux états métallurgiques différents ont été envisagés dans l'étude : un état écroui (en anglais Cold Worked ou CW) et un état recuit (en anglais Solution Treated ou ST).

Afin de comparer tous les alliages dans le même état la même et la même déformation, les alliages ont été soumis à un traitement thermique de mise en solution (ST) juste avant la dernière étape de laminage à froid ; au cours de cette dernière, la déformation a été fixée à 50 % pour tous les alliages sauf l'alliage NiTi, ce qui définit l'état CW. Dans le cas de l'alliage binaire NiTi, la déformation maximale appliquée sera limitée à 30% (limite donnée par le fournisseur). Tous ces traitements ont été suivis d'une trempe à l'eau (en anglais Water Quench ou WQ).

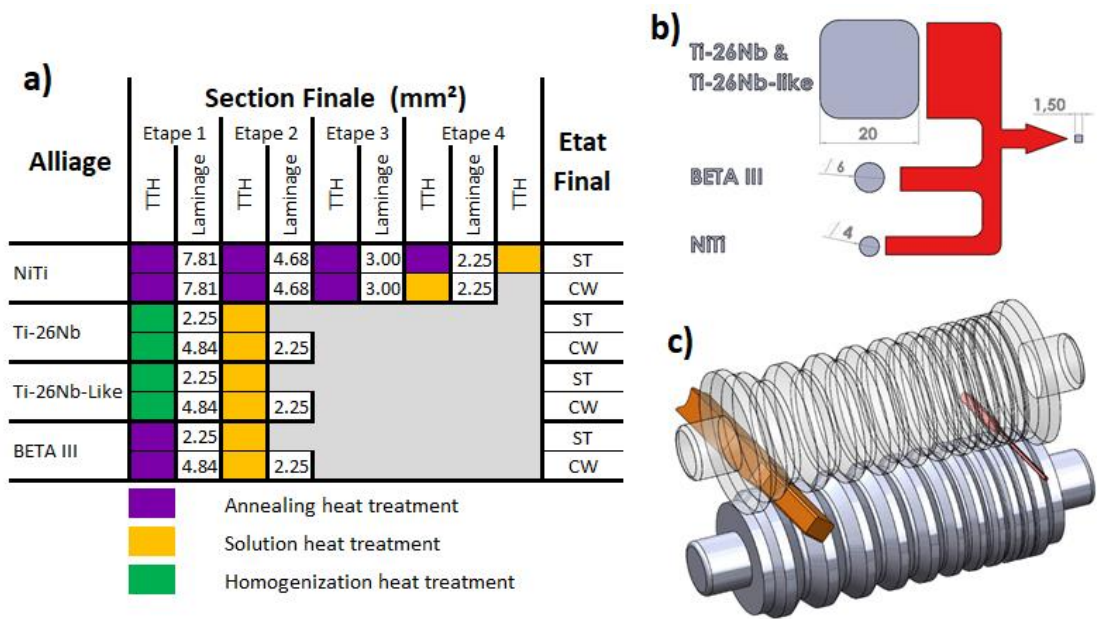


Figure 53 - Traitement thermomécanique des différents alliages de l'étude : a) Laminage, recuit et état final ; b) Géométrie initiale et finale ; c) Schéma des rouleaux

15. Caractérisation du changement de phase austénite/martensite

Afin de caractériser le changement de phase des alliages étudiés dans ce chapitre, différentes techniques ont été utilisées :

- l'analyse des températures de transformation à l'aide de la DSC
- l'analyse des phases en présence à l'aide de la DRX
- l'analyse microstructurale à l'aide d'un MEB

15.1. Analyse des points de transformation par DSC

En premier lieu, la transformation de phase a été préalablement vérifiée à l'aide de la technique acoustique dite de « la cloche ». La sonorité des lingots produits pour ce chapitre (Ti-26Nb et Ti-26Nb-like) évolue en fonction de la température du lingot. Le lingot plongé dans l'azote liquide se trouvant dans un état martensitique ne résonne pas lorsqu'il est frappé par un heurtoir métallique. Ce phénomène est dû au caractère amortissant de la martensite alors qu'à température ambiante le lingot austénitique donne une autre tonalité plus métallique. A haute température, la sonorité évolue encore vers un son plus cristallin. Ce changement de sonorité montre un changement de phase due à la température. Ce test fonctionne aussi sur le fil de diamètre 4 mm de l'alliage NiTi mais pas sur la barre initiale de BETA III car ce dernier n'est pas un alliage dont la transformation de phase est liée à la température.

Les points de transformation et les enthalpies de transformation ont été observés à l'aide d'une DSC 131 de la marque SETARAM. Les essais ont été effectués conformément aux recommandations de la norme ASTM F2004 pour la caractérisation des alliages à mémoire de forme [122, 128]. Le Tableau 8 montre les températures des points de transformation des quatre alliages dans leur état ST, déterminés à l'aide du logiciel SetSoft et des courbes DSC (Figure 54a). Les courbes DSC de l'alliage NiTi, de l'alliage

Ti-26Nb et de l'alliage de Ti-26Nb-like montrent des pics endothermiques et exothermiques pendant le cycle thermique complet (chauffage + refroidissement).

Tableau 8 - Résumé des températures identifiées et des énergies de transformation de phase évaluées par DSC.

Alliage		Energie (J/g)				ΔH
		Température de transformation (°C)				
		As	Af	Ms	Mf	
BETA III	ST	-	-	-	-	-
NiTi	ST	-37	0	-40	-72	10
Ti-26Nb	ST	-17	50	17	-30	3
Ti-26Nb-like	ST	-20	46	6	-51	6

Sur l'alliage BETA III, aucun pic n'a été observé comme prévu par le test de la « cloche » et par la littérature [162]. Pour la première fois, et ce grâce au four de traitements thermiques adapté aux échantillons de DSC, il a été possible de déterminer les températures des quatre points de transformation sur l'alliage Ti-26Nb binaire à l'aide d'une analyse DSC alors que dans la littérature, ces températures ne sont déterminées que de manière indirecte (Figure 54b et Figure 54c [18]). Cette technique consiste à déterminer les températures de transformation à l'aide de plusieurs cycles thermiques sous contrainte constante (Figure 54b). Ces essais sont réalisés sur une machine de traction équipée d'une enceinte thermique. Les températures de transformations sont reportées après les essais sur un graphique température/contrainte appliquée. La droite formée par les différents points relevés coupe l'abscisse à 0 MPa (soit à contrainte nulle) et donne ainsi le point de transformation sans contrainte de l'alliage (Figure 54c).

La Figure 54a montre que l'alliage Ti-26Nb-like présente, comme l'alliage Ti-26Nb, une transformation de phase réversible entre l'austénite et la martensite, malgré la distorsion du réseau cristallin due à la haute entropie. Les points de transformation sont très proches pour A_s (-17°C et -20°C) et pour A_f (50°C et 46°C) ; une légère différence est observée sur la transformation martensitique : M_s et M_f diffèrent respectivement de 11°C et 19°C. Cet effet peut être dû à la distorsion de la maille dans la version AHE qui

affecterait le durcissement de la matrice en modifiant les températures de transformation.

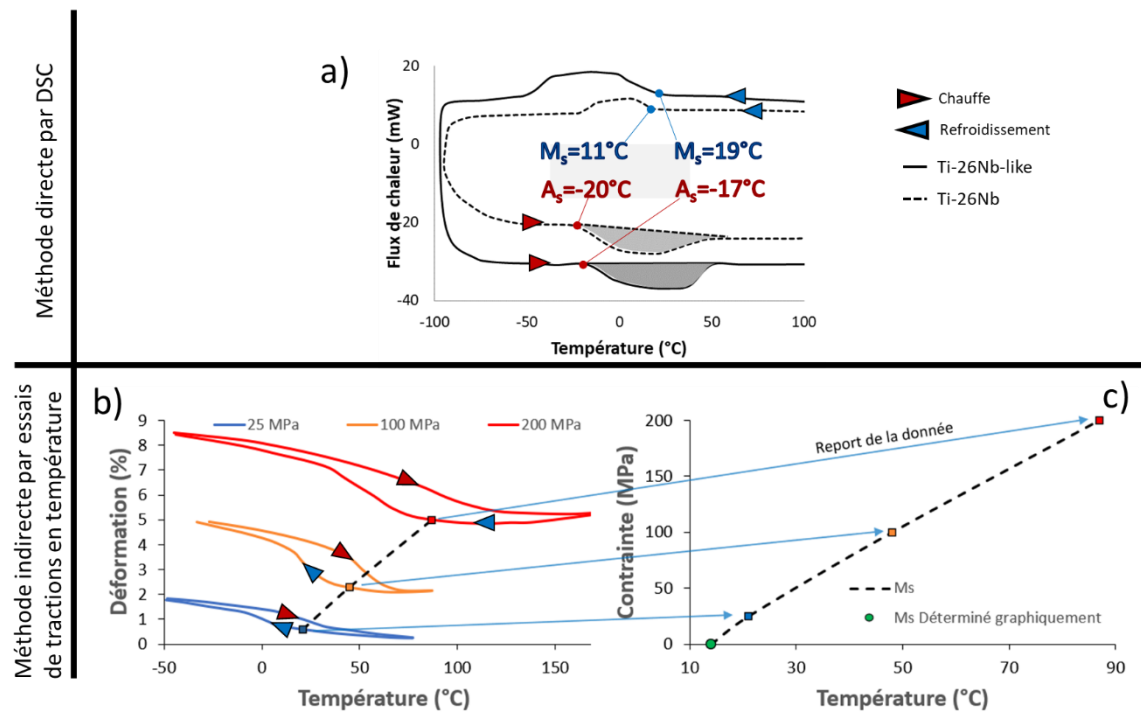


Figure 54 - Détermination des points de transformation ; a) Méthode directe par DSC, b) et c) Méthode indirecte par essais de traction en température (Elmay et al. [18]).

Les différences de la températures M_s de l'alliage Ti-26Nb proposée par Kim et Miyazaki en 2004 [116], Elmay en 2013 [165] et la température M_s déterminée par DSC dans ce chapitre sont significatives. Cette variation est de 25°C entre la donnée reportée par Elmay en 2013 ($M_s = 17^\circ\text{C}$) et celle déterminée par DSC dans ce chapitre ($M_s = -8^\circ\text{C}$). La Figure 55 montre clairement ces différences par rapport à l'équation de calcul du M_s en fonction de la teneur en Nb (% atomique) sur un alliage binaire de TiNb proposée par Miyazaki et al. [116].

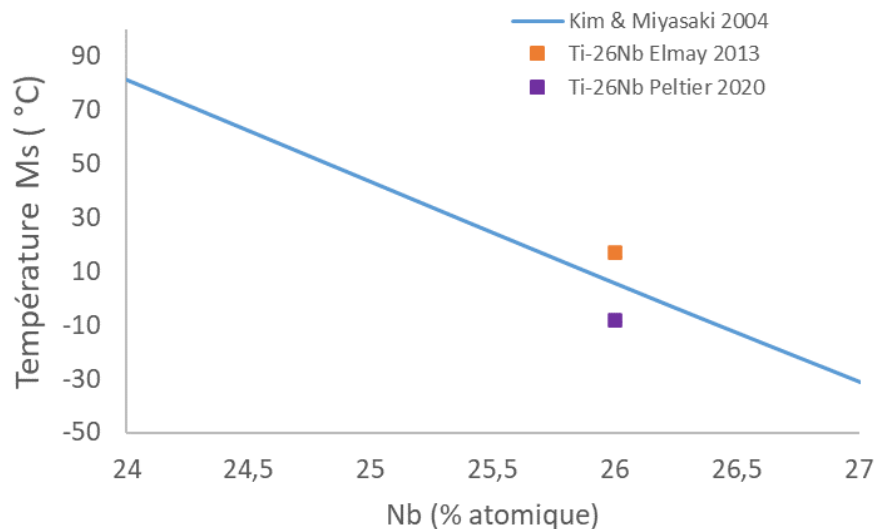


Figure 55 - Détermination de la température M_s en fonction de la teneur en élément Nb.

Les différences sont dues principalement au fait que Kim et Elmay ont produit des éprouvettes de traction pour la détermination indirecte des températures de transformation. Cette technique repose également sur l'hypothèse d'une évolution permettant une extrapolation à contrainte nulle. De plus, les traitements thermiques bien qu'identiques ne sont pas réalisés dans le même four (four sous protection gazeuse accrue pour cette étude qui fait l'objet d'un dépôt de brevet) ni sur le même volume de matière (40 mg dans notre cas).

15.2. Analyse des phases en présence par DRX

L'analyse des phases a été réalisée par des expériences en DRX sur un diffractomètre Rigaku utilisant le rayonnement Cu-K α (40kV, 40mA).

15.2.1. Protocole expérimental

Pour caractériser la superélasticité et observer la martensite réversible dans l'alliage Ti-26Nb-like, un micro-dispositif de flexion a été positionné dans le diffractomètre ; la déformation maximale appliquée par le dispositif sur un fil de section carrée de

1,5x1,5mm² est de 2%. Les Figure 56a et Figure 56b montrent les deux états d'un échantillon de TiHfZrNbTa positionné dans le dispositif : l'état sans contrainte et l'état fléchi à 2%. La Figure 56 montre aussi le sens d'observation pour les analyses en DRX (Figure 56c) et en MEB (Figure 56d).

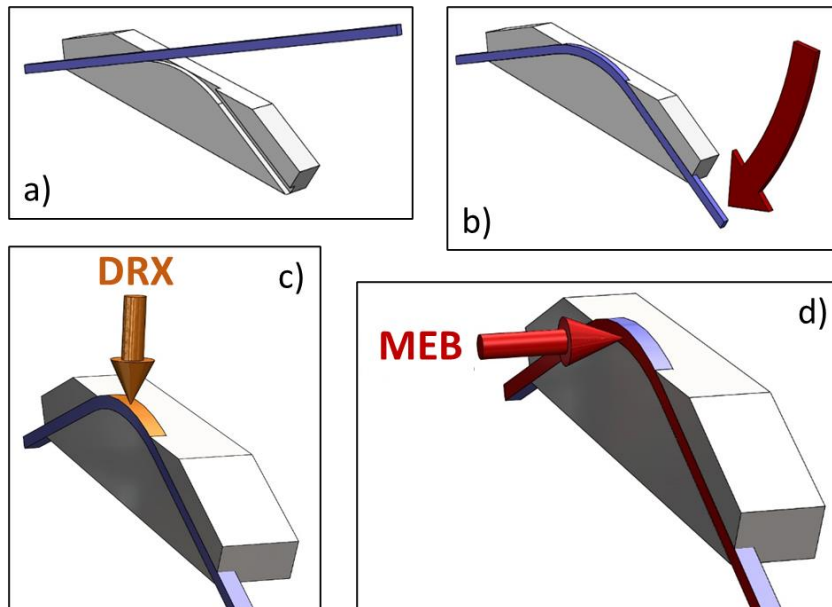


Figure 56 - Module de flexion : a) Fil libre pour l'étude sans contrainte, b) Fil en flexion pour l'étude sous contrainte, c) Face utilisée pour l'étude en DRX, d) Face utilisée pour l'étude en MEB.

15.2.2. Etude de l'état initial sans contrainte

Les résultats de l'analyse DRX sont présentés sur la Figure 57. À l'état initial non courbé, la microstructure du fil de l'alliage Ti-26Nb-like est monophasée et confirme la présence d'une seule phase cubique centrée associée à l'austénite, la phase β des alliages binaires TiNb. Le fait d'avoir une seule phase en présence signifie que le traitement thermique sous protection gazeuse a permis d'éviter les phénomènes de précipitation de phase oméga isotherme.

15.2.3. Etude de l'état initial sous contrainte

À l'état fléchi, une deuxième phase est observée sur le diffractogramme. C'est la phase α'' dont l'apparition est contrebalancée par une diminution de l'intensité des pics de phase β (Figure 57b). Cette indexation des différentes phases est en accord avec les résultats des travaux de Hussein et al. [152] sur un alliage martensitique ternaire $Ti_{77}Nb_{17}Ta_6$ et un alliage superélastique $TiNbTaO$. Dans l'étude, Hussein et al. se servent de l'oxygène pour durcir la matrice de leur alliage afin d'avoir un comportement SE.

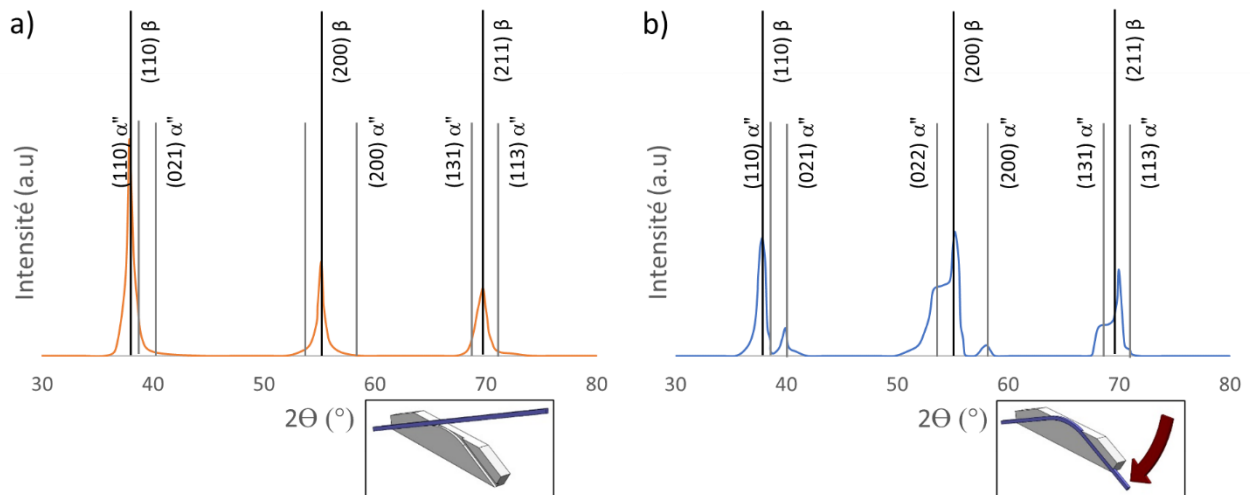


Figure 57 - Diffractogrammes de l'alliage Ti-26-like dans son état ST : a) Fil libre, b) Fil déformé en flexion.

Les diffractogrammes de la Figure 57a et de la Figure 57b, montrent sans ambiguïté un changement de phase lors de la flexion de l'éprouvette. Ce changement de phase est réversible, c'est-à-dire que la phase disparaît lors de la libération de contrainte tant que la déformation imposée par le module de flexion ne dépasse pas 2%. Au-delà de cette déformation, la phase α'' ne disparaît plus totalement.

15.3. Analyse de la microstructure au MEB

Les microstructures ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un Zeiss Supra 40 MEB, en mode d'émission rétrodiffusée (BSE). La Figure 58 montre les analyses des deux états de l'éprouvette de l'alliage Ti-26Nb-like. La Figure 58a montre un état monophasé, exempt de précipités. Sur la Figure 58b, la présence de martensite est mise en évidence. Lors d'un test en flexion, les sollicitations sont complexes. En effet la partie de l'éprouvette en contact avec le poinçon central est en compression et la partie de l'éprouvette en contact avec les appuis est en traction. À l'état fléchi, la martensite est observée à la fois dans la zone de traction et dans la zone de compression (Figure 59). Comme pour l'étude de l'alliage en DRX, un changement de phase réversible est mis en évidence à l'aide des images issues de l'analyse au MEB. Les variantes de martensite disparaissent lorsqu'on libère le fil à la condition de ne pas dépasser 2% de déformation en flexion.

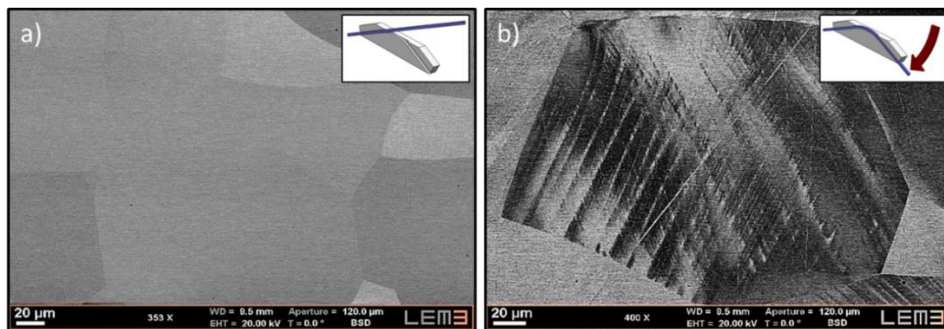


Figure 58 - Analyse MEB : a) Fil libre, b) Fil déformé en flexion.

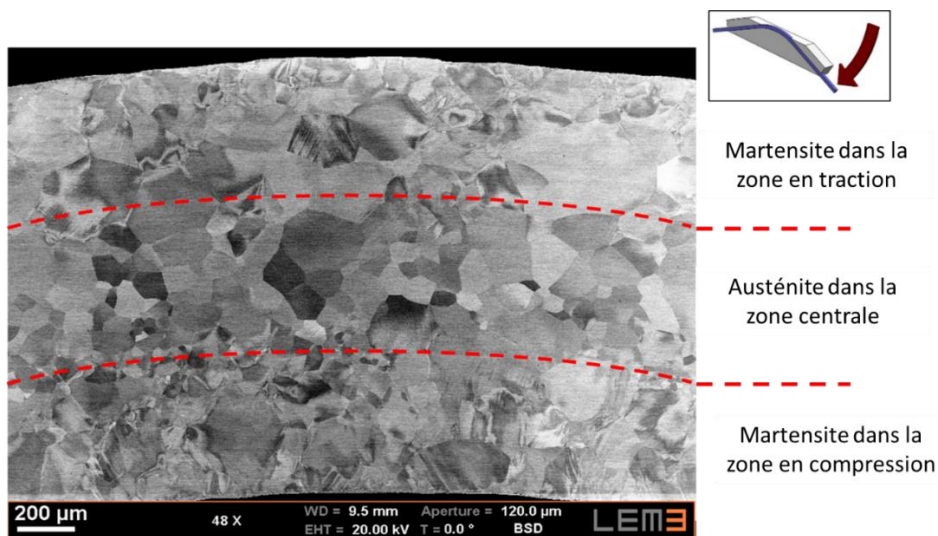


Figure 59 - Présence de martensite dans les zones de forte déformation (traction ou compression) d'un éprouvette de Ti-26Nb-like sollicitée en flexion 3 points.

16. Comparaison des caractéristiques mécaniques en flexion 3 points à différentes températures

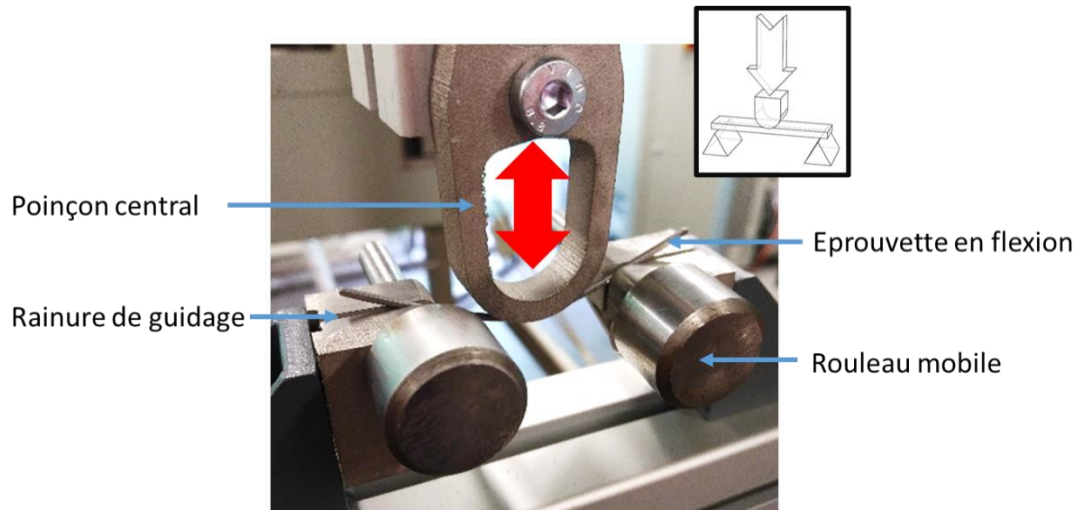


Figure 60 - Caractérisation du comportement SE à différentes températures : présentation du module de flexion 3 points répondant aux préconisations de la norme ASTM D790 [126].

Le module de flexion développé est présenté sur la Figure 60. Le rapport entre l'espacement des cylindres d'appui (distant de 48 mm) et l'épaisseur des fils (1,5 mm) est égal à 32 selon la même norme internationale. Le diamètre du poinçon de chargement limite la déformation locale d'un fil de section carrée de $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ à une déformation de flexion maximale de 3% ; la vitesse de déplacement de la traverse mobile est de $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. En raison de conditions de température dans l'enceinte thermique (-40 à 200 °C), il n'a pas été possible d'utiliser un extensomètre de type « clip-on » même si l'appareil de mesure est compensé électroniquement. Les propriétés mécaniques telles que la rigidité et la déformation en flexion ont été calculées par le logiciel TestXpert lors des essais.

16.1. Essais monotones sur une plage de température de -40 °C à 200 °C

Les propriétés des quatre alliages dans leurs deux états métallurgiques (ST et CW) ont été comparées lors d'essais statiques de flexion trois points à des températures différentes ; ces essais consistent en deux cycles identiques. Au cours du premier cycle,

le chargement est effectué jusqu'à ce que l'éprouvette fléchisse de 3 %. Ce chargement en flexion est suivi d'un déchargement jusqu'à une force presque nulle de 2 N.

Si la déformation est totalement réversible, le second cycle commence à 0% de déformation comme le premier cycle. Dans le cas où le premier cycle engendre de la déformation non-réversible, le second cycle commence là où se termine le premier cycle, c'est-à-dire dans un état déformé.

16.1.1. Essais à température ambiante

Les essais de flexion à température ambiante sont présentés sur la Figure 61.

L'alliage binaire NiTi démontre un très bon comportement superélastique à température ambiante pour l'état ST (déformation totalement réversible après 3% lors du premier cycle de chargement à 25°C). Dans son état CW, la déformation recouvrable est légèrement plus faible. Les contraintes de transformation sont beaucoup plus faibles que dans les autres alliages de comparaison.

Le comportement de l'alliage BETA III est utilisé à titre de comparaison car cet alliage est connu pour son comportement athermique et PE [166]. Ce comportement est mis en évidence pour les états ST et CW de cet alliage à température ambiante.

Les essais de flexion sur l'éprouvette de Ti-26Nb montre un module élastique en flexion très bas. Cet alliage est notamment connu pour cet effet. Son élasticité reste limitée et peut-être comparée à celle de l'alliage BETA III.

Pour l'alliage Ti-26Nb-like, un comportement superélastique est observé à température ambiante dans les deux états métallurgiques. La déformation réversible atteint 2 % et les contraintes de transformation sont les plus élevées des alliages de comparaison. Le comportement ressemble à celui de l'alliage binaire Ti-26Nb. Dans le cas de l'alliage à haute entropie, le module élastique en flexion, la contrainte de transformation, et la déformation recouvrable sont plus élevées que dans l'alliage binaire.

Quelles que soient les conditions, tous les alliages ont subi une déformation résiduelle après le premier cycle à l'exception de l'alliage NiTi dans son état ST à température ambiante.

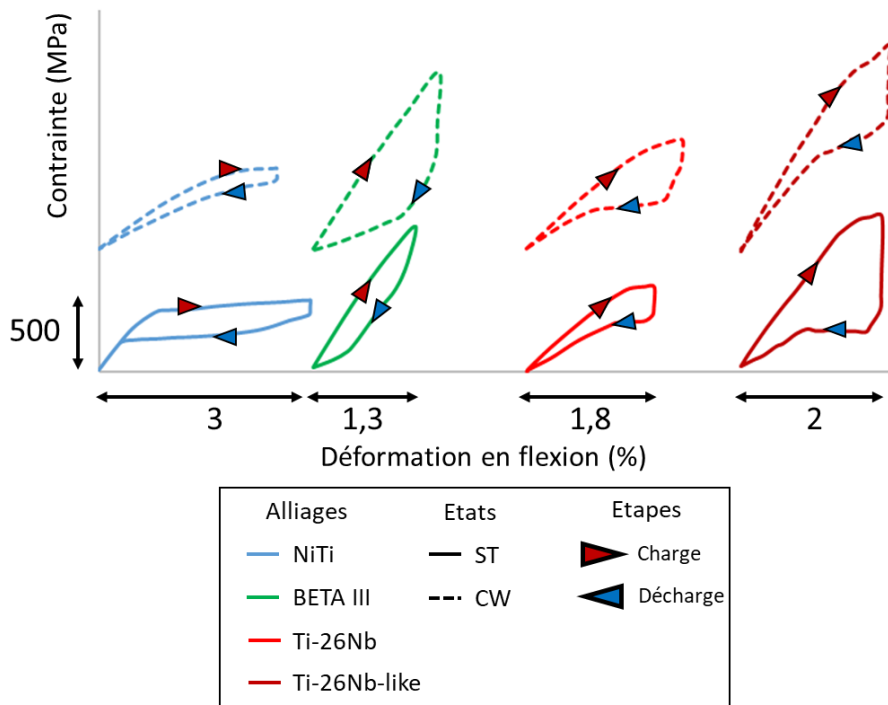


Figure 61 - Essais de flexion trois points des quatre alliages étudiés à température ambiante, pour deux états métallurgiques (ST+WQ et CW).

16.1.2. Essais à basse température (-40°C)

Les essais de flexion à basse température sont présentés sur la Figure 62.

A -40°C, le comportement SE de l'alliage NiTi se dégrade. Le second cycle est quasi nul car une déformation résiduelle proche de 3 % a été obtenue lors du premier cycle. En effet, à cette température et sous contrainte, l'alliage NiTi ST est presque entièrement dans un état martensitique. L'éprouvette de NiTi CW reste élastique montrant ainsi l'intérêt de l'état CW dans la conservation de l'effet SE ou PE sur une large gamme de température.

Le comportement de l'alliage BETA III est utilisé à titre de comparaison car cet alliage est connu pour son comportement athermique et pseudoélastique (PE) [166]. Ce comportement est mis en évidence pour les états ST et CW de cet alliage à la température de -40 °C comme à la Figure 61.

En comparant la Figure 61 et la Figure 62, on remarque que le comportement des états CW de l'alliage Ti-26Nb et de l'alliage Ti-26Nb-like sont presque identiques à température ambiante et à basse température. Ce comportement diffère dans leur état ST respectif montrant une fois de plus l'intérêt de l'état CW.

L'étude en DSC effectuée sur l'alliage Ti-26Nb (Tableau 8 page 119) montre une température M_f supérieure à la température de test de -40°C . Ainsi, lors des tests de flexion à -40°C sur cet alliage, un comportement martensitique comparable à l'alliage NiTi ST aurait dû être observé. Or le comportement de l'alliage Ti-26Nb ST est un comportement de type SE ou PE. Cette différence de comportement renforce l'hypothèse des disparités d'états lors des traitements thermiques entre un fil de section carrée et un échantillon de 40 mg calibré pour les essais en calorimétrie.

Le comportement de l'alliage HE Ti-26Nb-like reste SE à -40°C dans les deux états métallurgiques.

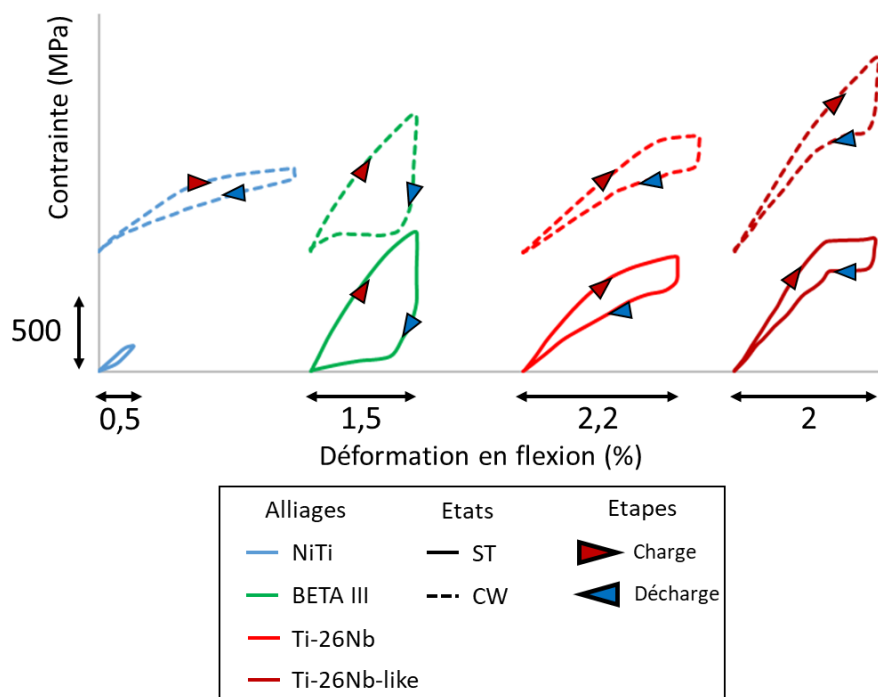


Figure 62 - Essais de flexion trois points des quatre alliages étudiés à -40°C , pour deux états métallurgiques (ST+WQ et CW).

16.1.3. Essais à haute température (200°C)

A 200°C, on observe sur la Figure 63 que la contrainte de transformation de l'alliage NiTi augmente. Ce phénomène est associé à une déformation réversible plus faible. A haute température, les contraintes, maximale et de transformation, développées deviennent supérieures à celles de l'alliage quinaire Ti-26Nb-like.

A haute température, le comportement PE de l'alliage BETA III est plus faible : les niveaux de contrainte associé au comportement PE diminuent ainsi que les hystérésis de transformation, contrairement à ce qui a été observé dans notre AHE.

L'alliage BETA III et l'alliage Ti-26Nb montrent à 200°C leur plus faible déformation recouvrable.

Les propriétés de l'alliage quinaire à haute entropie Ti-26Nb-like restent stables à 200°C dans les deux états métallurgiques.

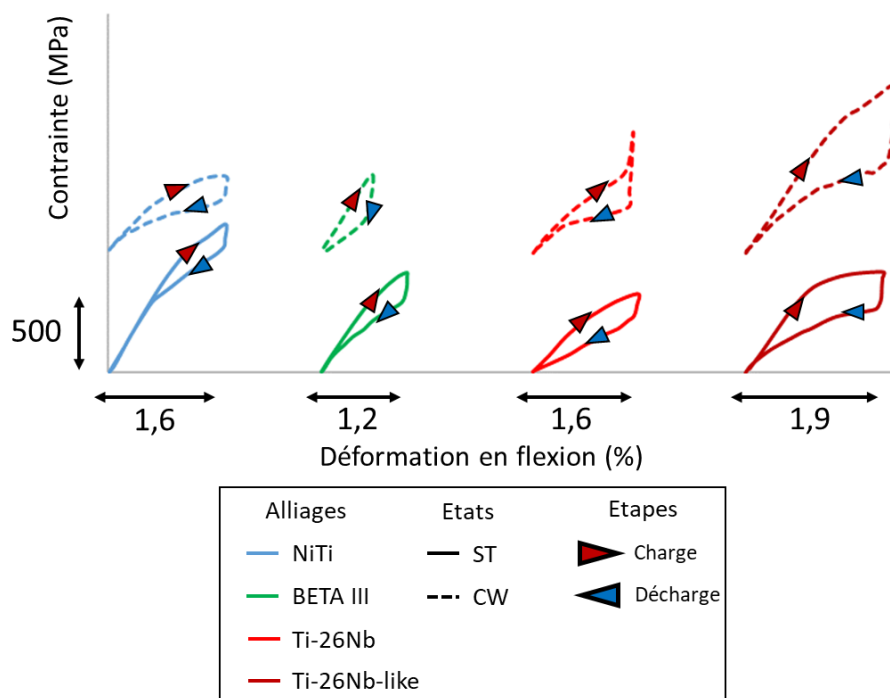


Figure 63 - Essais de flexion trois points des quatre alliages étudiés à 200°C, pour deux états métallurgiques (ST+WQ et CW).

16.1.4. Conclusion des essais monotones en température

En comparant les états ST et CW de l'alliage à haute entropie Ti-26Nb-like, on remarque un effet de durcissement : la contrainte maximale est augmentée d'un facteur proche de 2. A -40°C et 200°C , le comportement superélastique est toujours visible pour les deux états métallurgiques, avec des contraintes de transformation plus élevées à l'état CW que pour l'état ST. Par conséquent, ce nouvel alliage présente des propriétés très stables sur la large plage de température étudiée. Une légère diminution du module élastique est néanmoins observée avec l'augmentation de la température ; cet effet a été précédemment observé par Laplanche et al. [167]. Par rapport à l'alliage binaire Ti-26Nb, le module élastique a augmenté, ainsi que la contrainte de transformation et la contrainte maximale pendant le cycle de chargement en flexion provoquant ainsi une hystérésis plus élevée.

Par conséquent, l'alliage Ti-26Nb-like présente bien un comportement superélastique et une stabilité plus élevée sur la plage de température étudiée, quels que soient les états métallurgiques. En outre, la transformation et les contraintes maximales sont également les plus élevées des 3 alliages de comparaison étudiés. On peut supposer que la distorsion du réseau cristallin (paramètre δ) est responsable de l'augmentation du niveau de contrainte dans le AHE. De plus, la diffusion lente associée au caractère HE de l'alliage, limite la précipitation aux joints de grains contrairement aux alliages binaires NiTi, conduisant à une bonne stabilité thermique des comportements SE ou PE du Ti-26Nb-like.

Les deux alliages ayant le meilleur comportement à 200°C sont le NiTi et le Ti-26Nb-like. Ces deux alliages sont étudiés en fatigue à 200°C dans la suite de ce chapitre.

16.2. Fatigue en flexion 3 points à faible nombre de cycles à 200°C

Dans cette partie, l'alliage de Ti-26Nb-like et l'alliage de NiTi ont été comparés lors d'essais de fatigue du type oligocyclique à faible nombre de cycles en flexion 3 points à 200°C afin de confirmer l'intérêt industriel de l'alliage à haute entropie développé pour des applications à haute température. Les éprouvettes sont ensuite observées post-mortem au MEB afin de comprendre et d'identifier les mécanismes d'endommagement et de dégradation de l'effet mémoire.

16.2.1. Résultats des essais de fatigue

Avant l'essai, les échantillons et le montage sont maintenus à 200°C pendant soixante minutes afin d'obtenir une température uniforme. La séquence de chargement est composée de 100 cycles de flexion ; la durée totale du test est de 4 heures. Un cycle est constitué d'un chargement à 3% de déformation en flexion et d'un déchargement à 2N. La Figure 64 présente la courbe de charge/décharge pour différents cycles (1, 10, 50, 100), pour les deux alliages considérés dans les états ST et CW.

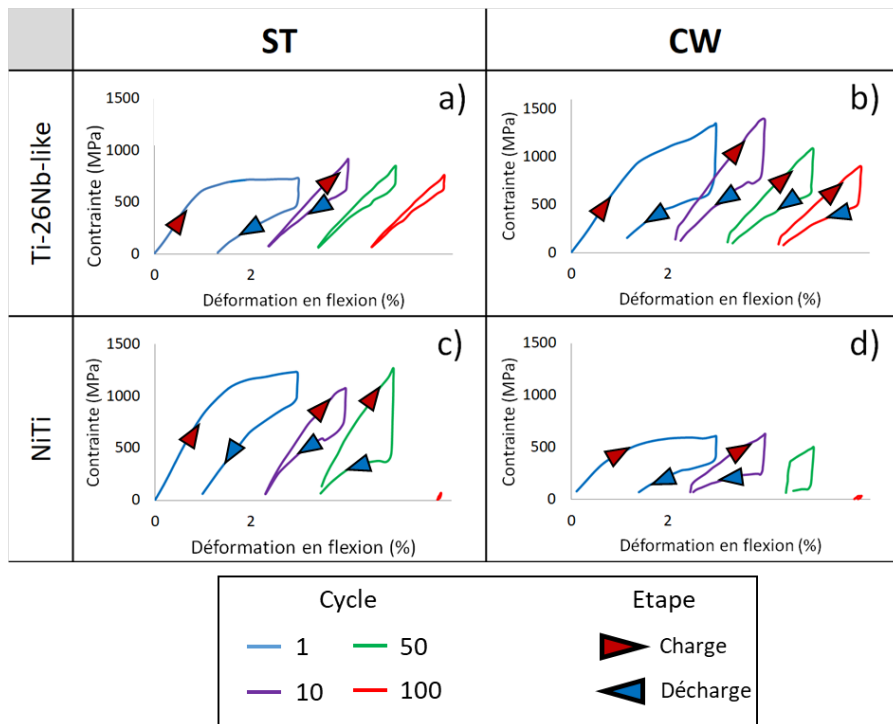


Figure 64 - Résultats de l'essai de fatigue de flexion à trois points à 200°C à différents cycles, pour l'alliage Ti-26Nb-like (a, b) et pour l'alliage NiTi (c, d).

Pour Ti-26Nb-like ST (Figure 64a), une légère diminution de la contrainte de transformation est observée pour un nombre de cycles élevé. À l'état CW (Figure 64b), un niveau de contrainte plus élevé est observé, mais le niveau de contrainte maximum diminue plus rapidement avec le nombre de cycle, soit environ 40 % de contrainte en moins entre le 10^{ème} et le 100^{ème} cycle. L'état ST semble avoir une plus grande stabilité thermique que l'état CW. La pente élastique en flexion est constante tout au long de

l'essai pour l'éprouvette de Ti-26Nb-like dans sa version ST alors qu'elle diminue pour l'éprouvette à l'état CW. Cet effet a déjà été observé au cours d'un cycle de fatigue sur un alliage NiTi pseudoélastique à température ambiante par Maletta et al. [168] et à diverses températures par Miyasaki et al. [169]. Ces chercheurs ont observé une diminution marquée du module de Young dans les premiers cycles de fatigue, qui est d'autant plus prononcé que la déformation appliquée augmente. Lors du chargement, de la martensite résiduelle est piégée. Ainsi, le module de Young du cycle suivant est modifié par la quantité d'austénite et de martensite en présence. Lors d'un cyclage répété, il y a un phénomène d'orientation/réorientation des variantes de martensite qui participe aussi à l'abaissement du module apparent d'élasticité.

Les résultats de l'alliage NiTi sont présentés sur la Figure 64c et la Figure 64d. Une perte progressive de superélasticité est observée dans les états CW et ST ; le 100^{ème} cycle n'est pas clairement visible car l'échantillon présente une déformation permanente de 3%. La même tendance a été obtenue par Tyc et al. [170] qui ont étudié le comportement superélastique des fils de l'alliage NiTi en fatigue à des températures élevées. Un autre phénomène est observé : le niveau de contrainte de l'échantillon CW diminue plus que le niveau de contrainte de l'échantillon ST lors du cyclage à haute température. Des pistes peuvent être émises pour aider à la compréhension de ce phénomène :

- un effet de recristallisation du fil NiTi à 200°C sous contrainte,
- un effet de restauration d'une partie de l'état CW dans le fil de NiTi,
- un effet dû à la perte d'une quantité de l'élément Ni dans la matrice de l'alliage NiTi et l'augmentation de la concentration des précipités.

L'alliage Ti-26Nb-like peut être préservé de ces effets grâce à certaines propriétés de haute entropie telles que l'effet cocktail et la diffusion lente. Ces essais montrent clairement que l'alliage à haute entropie développé dans ce chapitre est un bon candidat pour l'utilisation de la superélasticité à haute température et sur une large gamme de températures.

16.2.2. Analyse post-mortem au MEB des éprouvettes

La Figure 65a et la Figure 65b montrent l'étude au MEB des échantillons d'alliages de Ti-26Nb-like soumis aux 100 cycles de flexion 3 points à 200 °C. Ces observations de microstructure n'ont révélé aucune précipitation ni fissure dans l'échantillon.

Contrairement à l'alliage quinaire, le NiTi montre une perte de son comportement SE. La Figure 65c et la Figure 65d montrent les microstructures de l'alliage NiTi après les essais de fatigue. On remarque la présence de martensite, ainsi que des précipités de Ti_2Ni et des carbures TiC qui favorisent le déclenchement et la propagation des fissures. Ces précipités métalliques et non métalliques peuvent résulter de la fusion initiale du lingot de NiTi comme le montrent Pate et al. [171] mais peuvent également être générés par des traitements mécaniques et thermiques successifs nécessaires à la transformation du lingot de NiTi en fil (Tyc et al. [172]). La présence de fissures dans la phase Ti_2Ni peut elle aussi être liée à des contraintes de solidification au cours de la coulée [171], à des contraintes de déformation au cours de la transformation à froid (Sadrnezhad et al. [173]), ou encore à une flexion par fatigue à 200 °C (Wagner et al. [174]). Yamashita et Rahim ont montré que les précipités Ti_2Ni sont à l'origine du vieillissement rapide des propriétés superélastiques [175] ou pseudoélastiques [176] du NiTi, en particulier à des températures élevées.

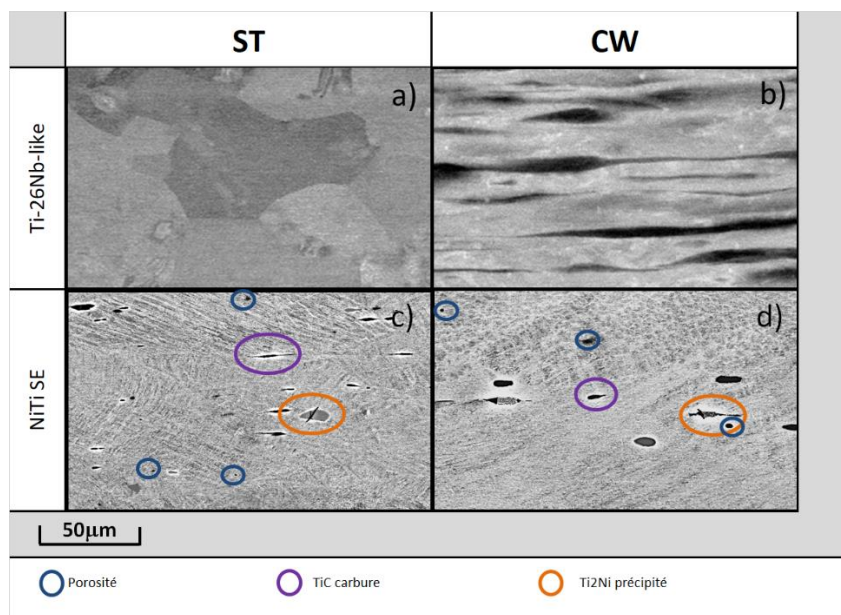


Figure 65 - Observations MEB de la microstructure après les essais de fatigue thermique à faible nombre de cycles pour l'alliage de Ti-26Nb-like (a, b) et l'alliage NiTi (c, d).

17. Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, une composition inédite d'un alliage Ti-26Nb-like a été étudiée pour son comportement superélastique. Les éprouvettes superélastiques de cet alliage ont été testées lors d'essais statiques de flexion 3 points entre -40 °C et 200 °C, et lors d'essais de fatigue de flexion 3 points à 200 °C. Cette famille d'alliage TiHfZrNbTa vérifie tous les critères HE que nous avons choisis. L'étude en DRX de l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{25}(\text{NbTa})_{26}$ montre que cet alliage est austénitique à température ambiante, sans précipités ni martensite.

L'objectif principal de ce chapitre était de constater si la haute entropie (HE) peut conduire à une meilleure stabilité thermique et mécanique du comportement superélastique. Ce constat a été basé sur la comparaison des propriétés mécaniques des alliages commerciaux conventionnels ; une attention particulière a été accordée à l'influence du cyclage thermique sous contrainte et sans protection gazeuse sur les propriétés SE et PE pour une large plage de températures (de -40 °C à 200 °C).

D'autres études sur les HE-AMFs ont montré le comportement intéressant de cette nouvelle famille d'alliages. Zhang et al. [177] et Wang et al. [119] présentent une superélasticité de 3 % sur leurs alliages respectifs FeNiCoAlTaB et TiZrHfAlNb. Si l'élasticité de ces deux alliages est supérieure à celle de l'alliage Ti-26Nb-like présenté dans ce chapitre, elle n'est effective qu'à température ambiante. L'étude de Li et al. [130] quant à elle, montre une superélasticité de 2 % entre 10°C et 190°C dans un alliage $\text{NiCuTiHf}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}$ pour un essai monotone. Ainsi la plage d'utilisation est plus vaste pour l'alliage Ti-26Nb-like, son effet superélastique a été mis à l'épreuve lors de cycle de fatigues. De toutes ces compositions, l'alliage Ti-26Nb-like est le seul à valider tous les critères établis pour les AHEs et le seul dont la transformation à froid a été démontrée. La Figure 66 résume le comportement de l'alliage Ti-26Nb-like sur la plage de température étudiée et montre le maintien de la déformation recouvrable sur une large gamme de température.

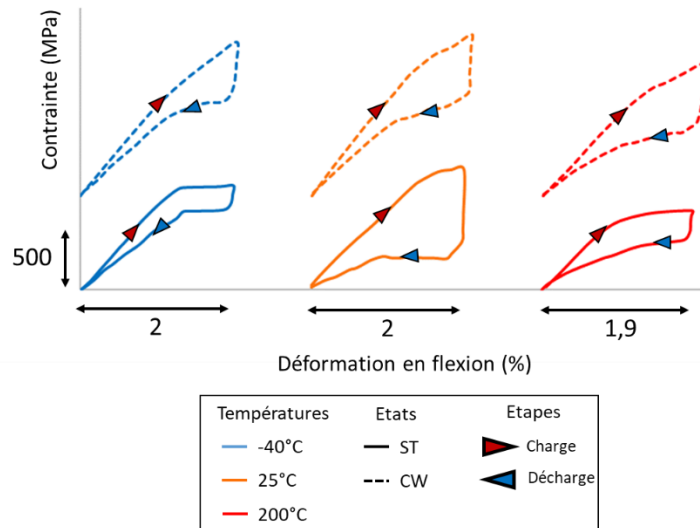


Figure 66 - Résumé des essais de flexion 3-points de l'alliage Ti-26Nb-like sur la gamme de température étudiée pour deux états métallurgiques (ST+WQ et CW).

À 200 °C, l'alliage quinaire Ti-26Nb-like présente une élasticité supérieure à 2 % jusqu'à 100 cycles thermomécaniques dans les deux états métallurgiques CW et ST. L'alliage Ti-26Nb-like CW présente une contrainte plus élevée que la version ST de l'alliage, mais il était moins stable tout au long du test en fatigue à 200 °C. Kim et al. [178] ont étudié les alliages superélastiques TiNb sur un large spectre de compositions Ti-(de 15 à 30)Nb (% atomique), avec différents traitements thermomécaniques. Ces études montrent une superélasticité de 4,2 % dans les éprouvettes de l'alliage TiNb ayant subi des traitements thermiques de vieillissement, augmentant ainsi la fraction volumique des précipités. Stepanov et al. [179] montrent que le vieillissement à 600 °C pendant 10 h d'un alliage TiHfZrNbTa induit une augmentation de la dureté de 35 % par rapport à l'état homogénéisé ST (traitement thermique de mise en solution à 1200 °C pendant 24 h). Dans le cas de Stepanov et al., cette augmentation de la dureté s'explique par la précipitation d'hafnium et tantale dans la matrice. Dans notre étude, aucune précipitation n'a été constatée dans l'analyse au MEB, comme l'indiquent la Figure 65a et la Figure 65b. La résistance mécanique aux températures élevées semble être liée à la haute entropie. La diffusion lente et l'effet cocktail peuvent probablement préserver les AHEs du phénomène de précipitation et de ses conséquences jusqu'à 200 °C et probablement au-delà de cette température. La Figure 67 résume les essais de flexion 3-points à 200°C de l'alliage Ti-26Nb-like et montre le maintien de la déformation recouvrable du nouvel alliage lors d'essais répétés à haute température.

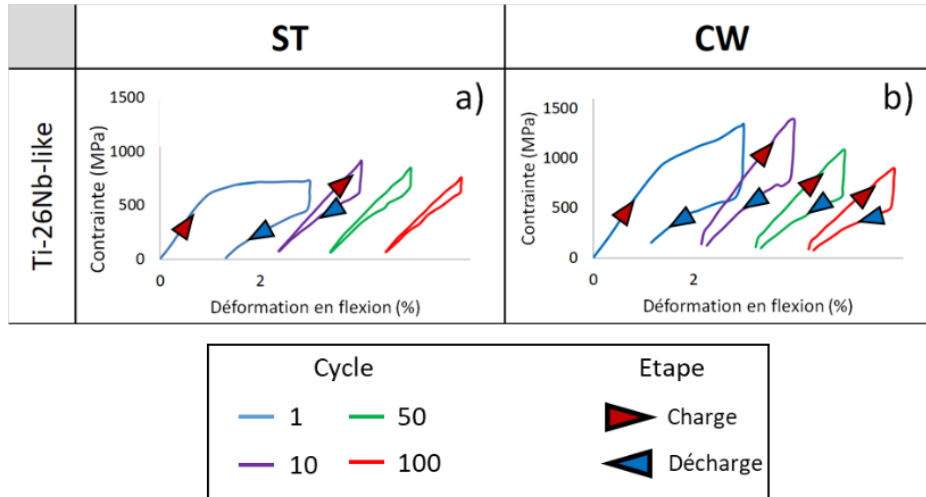


Figure 67 - Résumé des essais de fatigue à faible nombre cycles en flexion 3-points à 200°C de l'alliage Ti-26Nb-like sur pour deux états métallurgiques (ST+WQ et CW).

Ainsi, l'étude de l'alliage $\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{25}(\text{NbTa})_{26}$ montre que cet alliage pourrait être utilisé pour sa superélasticité de 2% entre -40 °C et 200 °C. Ces propriétés combinées avec l'excellente malléabilité de l'alliage, en font un candidat prometteur pour des applications superélastiques à des températures élevées. L'étude de Stepanov et al. [179] semble indiquer que les caractéristiques mécaniques de l'alliage Ti-26Nb-like pourraient être encore améliorées avec un traitement de vieillissement prolongé.

Chapitre 5 - Relation entre la composition chimique et la température M_s des HE-AMFs.

La composition chimique des alliages a depuis longtemps été utilisée comme le paramètre principal en vue d'estimer la température de transformation M_s des AMFs [25, 116, 180, 181]. Plusieurs équations empiriques ont été proposées pour faire le lien entre la composition chimique et la température de transformation. Cependant, des différences de température de transformation pour une composition identique peuvent être observées dans la littérature dédiée aux HE-AMFs. Yaacoub et al. [182] et Firstov et al. [16] ont étudié le même alliage mais n'ont pas déterminé les mêmes températures de transformation dudit alliage $(\text{TiHfZr})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{15}\text{Co}_{10}$. En effet, les températures de transformation dans les AMFs en général, peuvent être modifiées par les traitements thermiques [183], la microstructure [184] et le taux d'écroutissage [185]. En raison de l'interaction de multiples facteurs et conditions de traitement thermomécanique, il est nécessaire d'analyser la dépendance de la composition chimique sur les températures de transformation des alliages dans le même état métallurgique. Ainsi la plupart des alliages étudiés dans ce chapitre sont homogénéisés (mis en solution ou ST). Le but de ce chapitre est donc de comprendre l'effet des éléments d'alliage des HE-AMFs sur leur température de transformation martensitique et d'établir une relation pouvant fournir une estimation avant l'étape de fabrication de l'alliage.

Pour établir cette relation, ce chapitre se base dans un premier temps sur la constitution d'une base de données issue de la littérature sur les HE-AMFs. Dans une seconde partie, cette base de données sera agrémentée de trois nouveaux alliages étudiés et élaborés lors de ces travaux de thèse. Pour clore ce chapitre, deux alliages HE-AMFs seront élaborés et leurs températures M_s respectives seront estimées sur la base de la composition chimique en utilisant la relation mathématique.

18. Construction de la base de données

La température de transformation M_s de 16 HE-AMFs a été étudiée afin de constituer une base de données expérimentales à partir de travaux publiés lors de cette thèse ou dans d'autres travaux de la littérature. Parmi ces 16 alliages figurent les 2 alliages des chapitres 3 et 4, en l'occurrence l'alliage NiTi-like et l'alliage Ti-26Nb-like. De plus, 3 alliages inédits ont été élaborés par creuset froid pour compléter la base de données et contribuer à la validation de la relation développée. Ces trois HE-AMFs sont : l'alliage $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ -like, l'alliage $Ni_{50}Ti_{50}$ -like et l'alliage $Ti_{77}Nb_{23}$.

18.1. Les données issues de la littérature

Il est important de souligner que l'ensemble des HE-AMFs présentés dans la base de données ont différents types et différentes compositions chimiques : il y a 8 alliages NiTi-like [15, 120, 130, 182, 186], 3 alliages TiNb-like [98, 119], 2 alliages NiAl-like [20, 21], et 3 alliages FeAl-like [177, 187, 188].

La littérature des HE-AMFs est de plus en plus vaste. Il faut faire un choix dans les critères d'acceptation des informations issues de la bibliographie. Le premier critère concerne l'état métallurgique des alliages et le second critère est le niveau d'entropie des alliages.

18.1.1. Etat métallurgique des exemples choisis

Dans ce chapitre, une relation sera identifiée en utilisant une base de données. Cette dernière sera construite en considérant plusieurs caractéristiques métallurgiques des alliages HE-AMFs qu'elle contiendra. Le premier aspect concerne l'état métallurgique.

En effet, les alliages choisis pour enrichir la base de données doivent être dans le même état métallurgique. Pour ce faire, l'étude minutieuse de la littérature est importante, le choix de valider ou non un alliage se base sur les images MEB ou les diffractogrammes des phases en présence dans les alliages. La certification d'un traitement d'homogénéisation long ne peut pas être une condition de validation de l'alliage dans notre base de données. Pour exemple, Firstov et al. étudient leurs différentes compositions dans un état AC, c'est-à-dire que leurs alliages ne sont pas homogénéisés.

Les HE-AMFs étudiés sont à l'état homogénéisé traité en solution (ST) afin d'éviter les multiples points de transformation caractérisant les alliages multi-composants non homogénéisés comme détaillé dans les articles de Piorunek et al. [189, 190]. Cependant, il faut souligner que les états métallurgiques des alliages de type NiTi-like produits par Piorunek et al. [190] n'ont pas été homogénéisés dans l'état ST et par conséquent ne sont pas rapportés dans la future base de données. En outre, plusieurs autres articles ont étudié des alliages dont les compositions étaient identiques mais dont les températures M_s sont différentes. En effet, par exemple, l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{15}$ a été étudié par Firstov et al. [16] avec une température M_s de 155°C dans sa version AC alors que Chen et al. [129] ainsi que Yaacoub et al. [182] ont étudié le même alliage dans un état ST homogénéisé et ont trouvé respectivement une température M_s de 36°C et de 13°C, qui sont comparables. Cette remarque est aussi valable pour l'alliage $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{NiCu})_{50}$ qui a été étudié par Chang et al. [186] avec une température M_s de 197°C dans sa version ST. Cependant, Firstov et al. [14] trouvent une température M_s de 255°C dans sa version AC. Ainsi on peut affirmer que bien que ces alliages aient la même composition, les différences constatées en termes de température M_s sont liées à leurs états métallurgiques. Par conséquent, seuls les résultats concernant l'état ST homogénéisé de ces deux alliages ont été reportés dans la base de données.

18.1.2. Niveau de l'entropie dans les exemples choisis

Pour cette étude nous avons choisi les paramètres suivants pour construire la base de données :

- l'alliage est constitué de cinq éléments au moins et de six éléments au plus
- la composition chimique des éléments doit être comprise entre 2 et 50% (% at.)
- le rapport $\Delta S_{\text{mix}}/R$ est compris entre 1,3 and 1,75
- les éléments entrant dans la composition des alliages sont : Al, Co, Cu, Fe, Hf, Nb, Ni, Pd, Ta, Ti, Zr.

Les trois premiers paramètres influent directement sur le niveau d'entropie de mélange ($\Delta S_{\text{mix}}/R$). Ce critère sera compris dans une fourchette large entre 1,3 et 1,75, où R est la constante des gaz parfaits [187]. En effet, Piorunek et al. [189] montrent que pour une même composition de type NiTi-like, il existe des différences entre les températures M_s

des alliages binaires, ternaires et quaternaires à faible entropie et les alliages quinaires ou même sénaires à haute entropie. Ces différences entre les températures M_s confirment qu'il n'est pas judicieux d'utiliser la même équation pour estimer les températures M_s des compositions de type NiTi-like puisque la température de transformation M_s dépend du nombre d'éléments constitutifs et de leur pondération en termes de concentrations. Cette équation sera donc fortement liée au critère de l'entropie de mélange ($\Delta S_{\text{mix}}/R$).

18.2. Les données issues du travail expérimental

En 4 ans de travaux, des dizaines d'AHEs ont été élaborés afin de répondre à certaines questions que nous nous sommes posées. Beaucoup de ces alliages ont abouti à des « impasses » métallurgiques. Certains ont des comportements particuliers qui seront étudiés dans nos futurs travaux, après ces travaux de thèse. Quelques-uns ont une transformation de phase détectable à la DSC. Néanmoins, seuls trois de ces alliages ont été choisis pour compléter la base de données.

La composition chimique et le niveau d'entropie des alliages élaborés par nos soins et choisis pour cette étude sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 - Composition chimique et niveau d'entropie des alliages choisis pour compléter la base de données.

Eléments	Ni _{50.6} Ti _{49.4} -like		Ti ₇₇ Nb ₂₃ -like		Ni ₅₀ Ti ₅₀ -like	
	% at.	% pd.	% at.	% pd.	% at.	% pd.
Ti	21,83	13,60	25,00	11,70	16,67	9,60
Hf	11,45	26,60	19,00	33,00	16,67	35,81
Zr	16,17	19,20	33,00	29,33	16,67	18,30
Nb			17,00	15,49		
Ta			6,00	10,50		
Co					7,50	5,30
Cu	31,44	26,00			17,50	13,36
Ni	19,11	14,60			25,00	17,63
Ti-like	49,45	59,40	77,00	74,03	50,01	63,71
Ni-like	50,55	40,60	23,00	25,97	49,99	36,29
$\Delta S_{\text{mix}}/R$	1,55		1,50		1,74	

Les températures de transformation ont été étudiées à l'aide de la DSC. Il est important de rappeler que les échantillons d'alliages produits pour l'étude en DSC sont soumis à un traitement thermique d'homogénéisation sous protection gazeuse puis trempés pour être dans un état ST. Le choix de ces trois alliages est motivé par la large gamme de leur température M_s comprise entre -100°C et 200°C , comme le montrent leurs thermogrammes respectifs de la Figure 68.

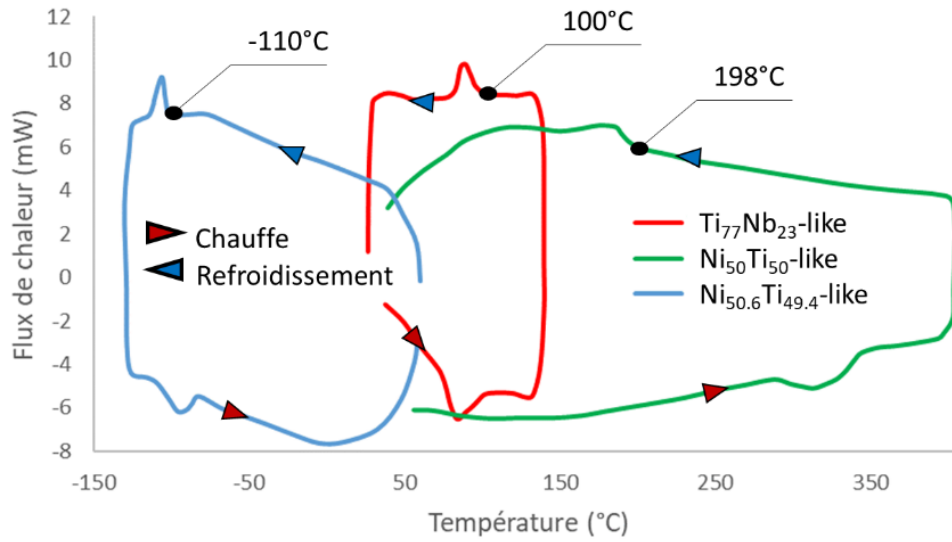


Figure 68 - Thermogrammes des trois alliages produits, homogénéisés et mis en solution pour compléter la base de données. En bleu, $\text{Ni}_{50.6}\text{Ti}_{49.4}$ -like ; en rouge, $\text{Ti}_{77}\text{Nb}_{23}$ -like ; en vert, $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -like.

18.3. Présentation de la base de données complète

La base de données est présentée dans le Tableau 10 dans l'ordre alphabétique des auteurs. Elle est constituée de 16 HE-AMFs dont :

- 11 alliages de la littérature scientifique
- l'alliage NiTi-like $(\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{15})(\text{Ni}_{27}\text{Cu}_{23})$, développé et présenté dans le chapitre 3
- l'alliage TiNb-like $(\text{Ti}_{30}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{25})(\text{NbTa})_{26}$, développé et présenté dans le chapitre 4
- 3 alliages élaborés pour cette étude ; l'alliage quinaire $\text{Ti}_{21.8}\text{Hf}_{11.4}\text{Zr}_{16.2})(\text{Ni}_{31.5}\text{Cu}_{19.1})$, l'alliage senaire $(\text{TiHfZr})_{50}(\text{Ni}_{25}\text{Co}_{7.5}\text{Cu}_{17.5})$ et l'alliage quinaire $(\text{Ti}_{25}\text{Hf}_{19}\text{Zr}_{33})(\text{Nb}_{17}\text{Ta}_6)$.

19. Etude de la température M_s en fonction de la composition chimique des AMFs

19.1. Dans les AMFs à basse entropie

Dès les années 1970, Ahlers et al. [180] ont proposé une équation empirique reliant la composition chimique à la température de transformation d'un alliage ternaire CuZnAl. Cette fonction linéaire est le résultat de données extraites de 25 alliages différents. Belkahla et al. ont fait de même pour un système CuAlBe [111], L'équation proposée par Belkahla et al. nous a permis d'étudier la relation entre de la température M_s et la composition chimique sur un alliage quaternaire à basse entropie CuAlNiBe [70]. Recarte et al. ont étudié cette relation pour un système CuAlNi [110]. Frenzel et al. ont étudié l'effet de la teneur en nickel dans le système binaire TiNi [25]. Kim et Miyazaki se sont intéressés à la détermination de la température M_s des alliages TiNb [116].

19.2. Dans les AMFs à haute entropie

Au cours des cinq dernières années, la famille des AMFs s'est élargie avec l'apparition de la branche à haute entropie (HE-AMFs). Il convient de souligner que ce chapitre vise à proposer et à valider une relation liant la composition chimique à la température M_s de cette nouvelle classe d'alliages, à savoir les HE-AMFs. Piorunek et al. [190] ont déjà fourni une relation similaire pour calculer la température M_s des alliages TiHfZr-NiCuPd.

19.3. Elaboration du système d'équations

En considérant les alliages qui présentent des états ST homogénéisés et une entropie de mélange ($\Delta S_{\text{mix}}/R$) comprise entre 1,3 et 1,75, on peut construire :

1. Une matrice fournissant la concentration (% massique) d'un élément d'alliage (j) dans l'alliage HE-AMF analysé (i). L'équation (1) montre la matrice de concentration construite comme une matrice rectangulaire de 16 lignes correspondant aux alliages étudiés analysés et de 11 colonnes qui représentent les éléments d'alliage.

$$C = \begin{bmatrix} \text{Ti} & \text{Hf} & \text{Zr} & \text{Nb} & \text{Ta} & \text{Fe} & \text{Co} & \text{Al} & \text{Cu} & \text{Pd} & \text{Ni} \\ 13,60 & 26,60 & 19,20 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 26,00 & 0 & 14,60 \\ 2,23 & 0 & 0 & 0 & 0 & 42,68 & 18,67 & 5,78 & 0 & 0 & 30,63 \\ 0 & 0 & 0 & 3,40 & 0 & 44,70 & 17,70 & 4,90 & 0 & 0 & 29,30 \\ 2,21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 43,89 & 16,35 & 4,99 & 0 & 0 & 32,56 \\ 15,50 & 34,10 & 12,00 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 19,60 & 0 & 18,80 \\ 13,50 & 31,80 & 21,40 & 11,30 & 22,00 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 9,50 & 35,50 & 18,33 & 0 & 0 & 0 & 7,30 & 0 & 11,70 & 0 & 17,70 \\ 11,70 & 33,00 & 29,33 & 15,49 & 10,50 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 9,60 & 35,80 & 18,30 & 0 & 0 & 0 & 7,10 & 0 & 11,50 & 0 & 17,70 \\ 9,56 & 35,63 & 18,21 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 19,03 & 0 & 17,57 \\ 9,60 & 35,81 & 18,30 & 0 & 0 & 0 & 5,31 & 0 & 13,36 & 0 & 17,63 \\ 8,90 & 39,60 & 16,00 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 17,00 & 0 & 18,50 \\ 9,61 & 35,84 & 18,32 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 11,48 & 0 & 24,75 \\ 9,67 & 36,05 & 18,43 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3,85 & 0 & 32,00 \\ 8,50 & 31,60 & 16,10 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 28,20 & 15,60 \\ 31,40 & 35,10 & 22,00 & 7,90 & 0 & 0 & 0 & 3,60 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1)$$

2. Un vecteur $(M_s^{\text{Exp}})_i$ constitué des 16 valeurs de la température M_s (°C) des HE-AMFs étudiés dans des états ST homogénéisés. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement à partir des résultats de 13 auteurs de la littérature scientifique, des résultats des deux précédents chapitres (3 et 4) ainsi que la température M_s des trois alliages étudiés et produits dans le présent chapitre. Le vecteur (M_s^{Exp}) est donné dans l'équation 2.

$$M_s^{Exp} = \begin{bmatrix} -110 \\ -100 \\ -100 \\ -80 \\ -70 \\ -17 \\ 100 \\ 100 \\ 157 \\ 175 \\ 198 \\ 200 \\ 245 \\ 350 \\ 525 \\ 600 \end{bmatrix} \quad (2)$$

On peut alors formuler un système surdéterminé d'équations linéaires comme suit :

$$C_{ij} \cdot p_j = (M_s^{Exp})_i \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, 16 \\ j = 1, 2, \dots, 11 \end{matrix} \quad (3)$$

(p_j) où $j = 1, 2, \dots, 11$ est un vecteur contenant les coefficients de pondération ($^{\circ}\text{C} \cdot (\% \text{massique})^{-1}$) de la concentration pour l'élément (j) qui doivent être déterminés (inconnues) en résolvant le système surdéterminé précédent (1). L'équation 3 est résolue en utilisant la technique du pseudo-inverse [191] puisque la matrice (C_{ij}) ne peut pas être inversée. La solution (p_j) est alors estimée en résolvant l'équation du système suivant :

$$C_{ji} \cdot C_{ij} \cdot p_j = C_{ji} \cdot (M_s^{Exp})_i \quad (4)$$

Le système d'équation (4) peut être écrit en utilisant la notation matricielle comme suit:

$${}^T [C] \cdot [C] \cdot \{p\} = {}^T [C] \cdot \{M_s^{Exp}\} \quad (5)$$

La matrice carrée ${}^T [C] \cdot [C]$ est non inversible

La solution de l'équation (5) est alors :

$$\{p\} = \left[{}^T [C] \cdot [C] \right]^{-1} {}^T [C] \cdot \{M_s^{Exp}\} \quad (6)$$

L'équation (6) fournit le vecteur (p) qui est directement calculé via le logiciel Matlab®.

Pour un alliage donné, l'équation (7) exprime alors l'évolution de la température ($M_s^{Calc}(^{\circ}C)$) prévue en fonction de la composition chimique (Tableau 10) en considérant les coefficients de pondération de chacun des éléments. L'équation se lit alors :

$$\begin{aligned} (M_s^{calc})_i(^{\circ}C) = & - 4.634(Ti)_i + 16.146(Hf)_i + 18.480(Zr)_i - 46.399(Nb)_i - 16.120(Ta)_i \\ & + 15.775(Fe)_i - 27.146(Co)_i + 35.265(Al)_i - 24.485(Cu)_i - 0.904(Pd)_i - 13.966(Ni)_i \quad (wt.\%) \end{aligned} \quad (7)$$

En utilisant l'équation (7), 16 valeurs de la température M_s^{Calc} sont estimées et comparées aux 16 valeurs des températures M_s^{Exp} déterminées expérimentalement à l'aide de la technique DSC. La Figure 69 montre que l'équation (7) fournit des valeurs estimées de M_s^{Calc} qui sont proches de M_s^{Exp} (le coefficient de corrélation R^2 est égal à 0,981). Il est intéressant de noter que la température M_s calculée pour les trois AHEs étudiés ($Ni_{50}Ti_{50}$ -like, $Ni_{50,6}Ti_{49,4}$ -like, $Ti_{77}Nb_{23}$ -like (at. %)) concorde bien avec les valeurs expérimentales (Figure 69). Cet accord confirme la capacité prédictive de l'équation (7) pour les alliages de type NiTi-like et TiNb-like dans un état métallurgique homogénéisé et mis en solution ST).

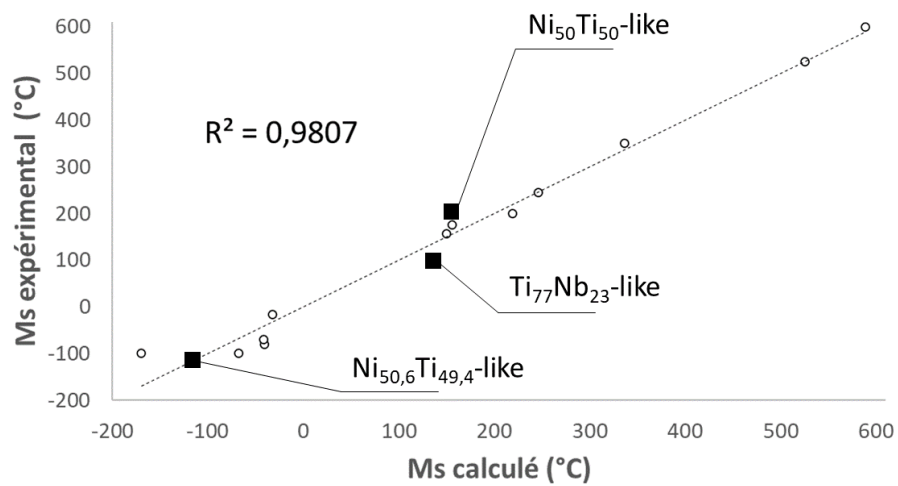


Figure 69 - Courbe de corrélation comparant les deux températures M_s (calculées versus expérimentales) pour les 16 alliages HE-AMFs étudiés. On peut noter que les prédictions s'ajustent bien à une fonction linéaire avec les valeurs expérimentales ($R^2=0,981$).

20. Validation expérimentale de l'équation de calcul de la température M_s

Afin de valider expérimentalement l'équation proposée (7), deux nouveaux alliages inédits de type NiTi-like ont été fabriqués par creuset froid. Des échantillons des deux alliages ont été prélevés par tronçonnage afin d'être traités thermiquement (état ST) et étudiés en termes de microstructure et de transformation martensitique réversible.

20.1. Choix de la composition des deux alliages

Ces deux alliages ont été choisis en fonction des différents critères proposés dans [120] et [98]. L'alliage $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_{10}$ (% massique) et l'alliage $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_5Co_5$ (% massique) ne diffèrent que par le remplacement partiel d'une partie du cuivre par du cobalt dans la composition du second alliage. Les éléments Cu et Co ont été choisis car leurs coefficients de pondération respectifs dans l'équation (7) sont comparables. Ainsi les températures de transformations M_s des deux alliages seront proches ou dans la même gamme de température.

Le premier alliage $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_{10}$ (% massique) correspond à un alliage $Ni_{39,6}Ti_{60,4}$ -like (% atomique) alors que le second alliage $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_5Co_5$ (% massique) correspond à un alliage $Ni_{40}Ti_{60}$ -like (% atomique).

20.2. Etude expérimentale des alliages

Le Tableau 11 présente les données de composition chimique des deux nouveaux alliages, et leur critère de haute entropie. La Figure 70 montre les thermogrammes et les températures expérimentales M_s des deux alliages dans leur version homogénéisée et ST.

Tableau 11 - Composition chimique des deux alliages élaborés pour valider l'équation.

Eléments	Ni ₄₀ Ti ₆₀ -like		Ni _{39,6} Ti _{60,4} -like	
	% at.	% pd.	% at.	% pd.
Ti	27,38	16,00	27,52	16,00
Hf	17,44	38,00	17,52	38,00
Zr	15,26	17,00	15,34	17,00
Nb				
Ta				
Co	6,95	5,00		
Cu	6,45	5,00	12,95	10,00
Ni	26,52	19,00	26,65	19,00
Ti-like	60,08	71,00	60,40	71,00
Ni-like	39,92	29,00	39,60	29,00
$\Delta S_{mix}/R$	1,66		1,56	

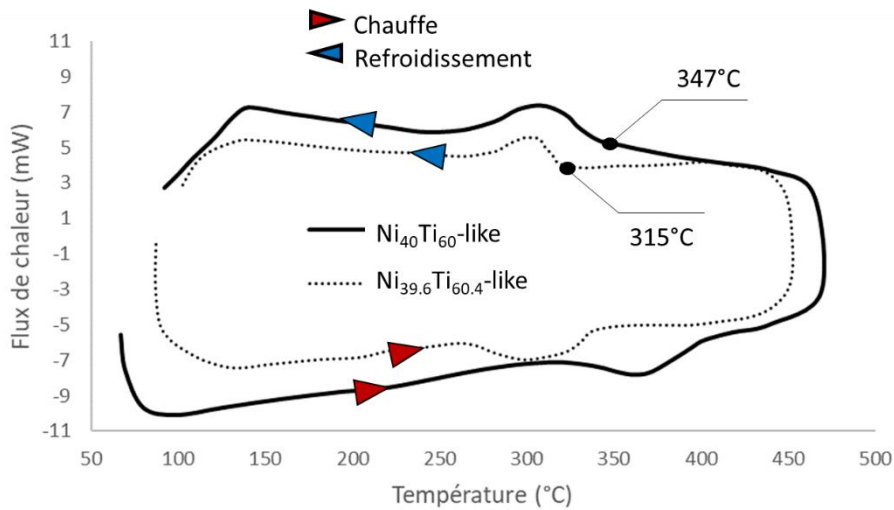


Figure 70 - Analyses des thermogrammes des deux alliages produits, homogénéisés et mis en solution pour valider la base de données. En trait plein, Ni₄₀Ti₆₀-like ; en pointillé, Ni_{39,6}Ti_{60,4}-like.

Connaissant la composition chimique des deux nouveaux alliages de type NiTi-like, leurs températures M_s ont été estimées à l'aide de l'équation (7) et comparées aux valeurs déterminées expérimentalement. La Figure 71 résume les résultats :

Alliages		Température (°C)	
Composition (% massique)	NiTi-Like (% atomique)	M_s^{Calc}	M_s^{Exp}
Ti ₁₆ Hf ₃₈ Zr ₁₇ Ni ₁₉ Cu ₁₀	Ni _{39,6} Ti _{60,4} -like	343	315
Ti ₁₆ Hf ₃₈ Zr ₁₇ Ni ₁₉ Cu ₅ Co ₅	Ni ₄₀ Ti ₆₀ -like	330	347

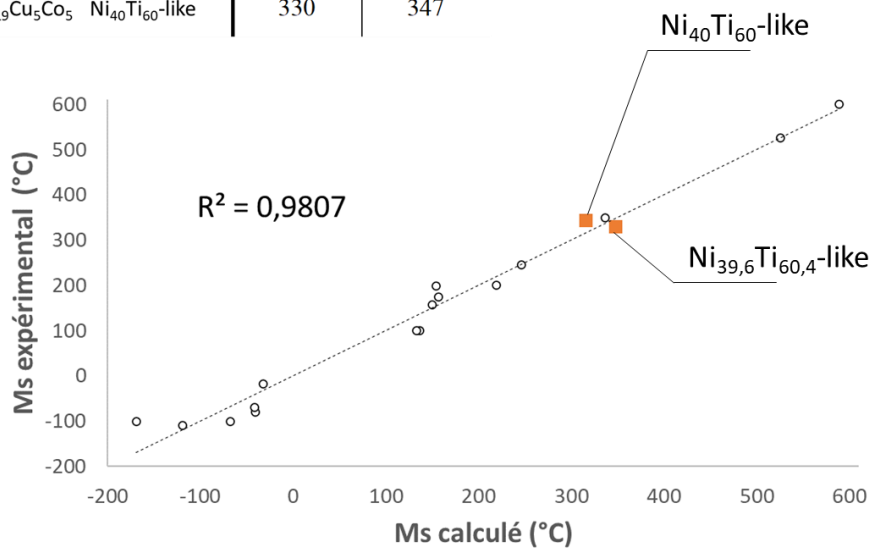


Figure 71 - Alliages de validation placés sur la courbe de corrélation des deux températures M_s (calculées versus expérimentales). Les coordonnées des deux nouveaux alliages s'ajustent bien à la fonction linéaire introduite par l'équation (7).

La différence entre la température M_s calculée et la température M_s expérimentale pour les deux alliages HE-AMFs fabriqués (Tableau de la Figure 71) est respectivement de -28°C pour l'alliage quinaire et 17°C pour l'alliage senaire. Cette légère divergence est partiellement due aux incertitudes des analyses chimiques. En effet, une légère variation de la composition chimique peut entraîner une déviation dans le calcul de la température M_s^{Calc} . En utilisant l'équation (7), on peut évaluer qu'une incertitude de 0,2% massique du zirconium et du cobalt produirait une variation de M_s^{Calc} d'environ 10°C de l'alliage Ti₁₆Hf₃₈Zr₁₇Ni₁₉Cu₅Co₅.

21. Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre de thèse, une équation est proposée pour prédire la température de transformation martensitique (M_s) des HE-AMFs en fonction de leur composition chimique en éléments : Al, Co, Cu, Fe, Hf, Nb, Ni, Pd, Ta, Ti, Zr. Les coefficients de pondération sont extraits d'une base de données de résultats expérimentaux relatifs aux HE-AMFs. L'équation développée a été formulée pour des HE-AMFs ayant un état métallurgique ST et une entropie de mélange ($\Delta S_{mix}/R$) comprise entre 1,3 et 1,75. En outre, connaissant l'intervalle de température M_s désiré avant la conception d'un alliage, l'équation proposée peut être employée pour ajuster la composition en faisant varier la concentration de certains éléments d'alliage en fonction de leurs coefficients de pondération respectifs.

Ce chapitre montre que les équivalences proposées pour convertir un AMF binaire en HE-AMF sont appropriées et peuvent être utiles pour modifier la composition d'alliage tout en conservant une température M_s ciblée. Cependant, il faut souligner que les éléments d'équivalence n'ont pas tous la même influence sur la température de transformation M_s du HT-AMF obtenu. De plus, il a été démontré que lorsque le cuivre est partiellement remplacé par le cobalt dans l'alliage $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_{10}$ (% massique), la température M_s estimée à l'aide de l'équation proposée se trouve dans la même gamme que la température M_s estimée expérimentalement. On peut donc conclure que le Co et le Cu ont presque la même influence sur les températures de transformation des phases austénite et martensite dans les HE-AMFs.

L'approche développée et l'équation de prédiction de la température M_s associée pourront être modifiées et enrichies dans l'avenir en fonction de l'intérêt scientifique des HE-AMFs. En outre, d'autres éléments pourront être ajoutés à la composition des HT-AMFs et ainsi enrichir l'équation. Par exemple, pour intégrer les coefficients de pondération de l'indium ou du gallium, les HE-AMFs de type NiAl devront être étudiés de manière approfondie car seules les données Gerstein et al. [95] apparaissent dans la littérature. Il est donc important de fabriquer et de produire davantage de HE-AMFs présentant un état métallurgique ST et un $\Delta S_{mix}/R$ similaires afin d'enrichir l'équation de calcul de la température et d'étendre son applicabilité à d'autres éléments d'alliage.

Conclusion générale et perspectives

L'adaptation des propriétés mécaniques des alliages à mémoire de forme à haute température (HT-AMFs) pour les applications spatiales nécessite le développement d'une stratégie permettant d'augmenter la température d'utilisation et la durée de vie de ces alliages au-dessus de 150°C. L'objectif de ces travaux de thèse était de contribuer au développement de ces nouveaux AMF en tirant également profit de la haute entropie. L'étude a porté sur deux types d'HE-AMFs issus des compositions binaires $Ti_{50}Ni_{50}$ et $Ti-26Nb$ (% atomique). Après élaboration, des caractérisations microstructurales et mécaniques ont été réalisées afin d'en optimiser les propriétés mécaniques, et plus particulièrement l'effet mémoire à haute température. Une dernière partie a été consacrée à la définition d'un calcul théorique permettant la prédiction de la température de transformation M_s en fonction de la composition chimique des alliages.

Le design des compositions chimiques des AHEs s'appuie sur des critères thermodynamiques et physiques utilisés pour le développement d'alliages conventionnels et adapter à l'emploi d'un nombre d'éléments plus important. Principalement basés sur les travaux de Boltzmann et de Hume-Rothery, ces critères empiriques permettent d'évaluer la solubilité des mélanges métalliques et la possibilité de formation d'une solution solide.

Dans un premier temps, un HE&HT-AMF de la classe NiTi-like a été développé dont la composition est $Ti_{16}Hf_{19}Zr_{15}Ni_{27}Cu_{23}$ (% atomique). Les caractérisations par DRX et MO-MEB ont confirmé que le HE&HT-AMF était martensitique à température ambiante ; les tests de flexion ont permis de mettre en évidence et de suivre l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte constante (500 MPa) lors de l'évolution de la température sur un large spectre (-40°C à 325°C). La recouvrance de forme est totale lors des 200 premiers cycles mais se limite à 2% de déformation. En comparaison, l'alliage $Ni_{49}Ti_{33}Zr_{18}$ à basse entropie voit son effet mémoire progressivement diminuer jusqu'à le perdre définitivement entre le 50^{ème} et le 200^{ème} cycles. Pour ces deux alliages, la germination et la croissance de précipités

intermétalliques de type Ti_2Ni et Ti_3Ni_4 ont été identifiées comme origine de la dégradation de l'effet mémoire. La cinétique d'évolution de ces précipités explique les différences de vieillissement entre l'alliage ternaire et quinaire. Dans ce cadre, l'emploi de la haute entropie, via des cinétiques de diffusion plus lente, permet d'améliorer le comportement en fatigue en comparaison de celui d'un alliage ternaire.

Dans un second temps, un HE&HT-ASE de la classe TiNb-like a été développé dont la composition est $Ti_{30}Hf_{19}Zr_{25}(NbTa)_{26}$ (% atomique). Lors du cyclage en flexion à différentes températures, il a été montré que la superélasticité est rapidement remplacée par un mécanisme de transformation de phase qui est la pseudoélasticité. Cet effet a pu être mis à jour sur une importante plage de température. En comparaison avec les alliages BETAIII, Ti-26Nb et NiTi, cette plage de température se révèle nettement plus importante et notamment vers les hautes températures, laissant suggérer une pseudoélasticité athermique. Une procédure basée sur des traitements thermiques longs et à très hautes températures a été établie et s'est révélée efficace pour l'amélioration des effets liés à la transformation martensitique.

Le dernier chapitre des travaux de thèse concerne le calcul de la température de transformation M_s des HE-AMFs en fonction de la composition chimique, en se basant sur une base de données d'une quinzaine d'alliages, ayant tous le même état métallurgique monophasé ST. L'ensemble des calculs a été réalisé avec MatLab et ont conduit à l'obtention d'une équation reliant la température M_s à la composition des alliages proposés. Cette équation a montré que les éléments Al, Nb, Cu et Co conduisent aux plus fortes variations de la température M_s ; les éléments Cu et Co ont des effets équivalents sur la température de transformation M_s . La validité de l'équation a été éprouvée expérimentalement par l'élaboration de deux alliages supplémentaires qui diffèrent uniquement par leur composition en élément Cu et Co : un alliage quinaire $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Cu_{10}$ et un alliage senaire $Ti_{16}Hf_{38}Zr_{17}Ni_{19}Co_5Cu_5$ (% massique). Cette équation est donc un outil permettant la sélection d'une composition en fonction de la température d'utilisation et du comportement mécanique souhaités. Toutefois, les paramètres de l'équation ne sont valables que pour les alliages monophasés ST.

Ces différents travaux ont donc permis d'une part de proposer des critères d'équivalence permettant d'obtenir des alliages à mémoire de forme à haute entropie en se basant sur les compositions d'alliage binaires ou ternaires. Ces critères d'équivalence ont été éprouvés dans les chapitres 3, 4 et 5 de cette thèse. Ces travaux de thèse ont aussi montré que les critères choisis pour l'obtention de solutions monophasées à haute entropie ne sont pas adaptés aux AMFs. Par exemple, il est difficile de valider le critère ΔH_{mix} qui représente le niveau d'enthalpie du mélange à partir du moment où l'élément Ni est couplé aux éléments Co, Fe, Hf, Ti, Ta, Zr et V. D'autre part, il a pu être mis en avant que la haute entropie a permis d'améliorer les propriétés en fatigues des HE-AMFs grâce à la diffusion lente typique de ces alliages. Enfin, il a été montré que les contraintes internes dues à la distorsion de la maille et de la haute entropie semblent favoriser le caractère athermique de la pseudoélasticité des HE-AMFs.

A ce jour, les alliages élaborés en combinant les effets liés à la transformation martensitique à haute température et les effets de la haute entropie ont montré leurs potentialités et répondent à l'objectif principal énoncé de ces travaux de thèse qui était de développer, pour le milieu aérospatial, des alliages dont les capacités à hautes températures dépassent celles des alliages industriels actuels. Les capacités des HE&HE-AMFs pourraient être malgré tout optimisées en développant de nouveaux critères plus utiles ou plus adaptés à la transformation de phase. De plus, certains éléments entrant dans la composition chimique sont relativement onéreux : par exemple, le prix massique de Hf est de 2000 €/kg (www.dailymetalprice.com), ce qui pourrait limiter leur développement industriel. Il serait donc intéressant d'utiliser des éléments équivalents moins onéreux dans l'élaboration de l'alliage comme Fe ou Mn.

La recherche empirique dédiée aux HE&HT-AMFs est de plus en plus vaste et va permettre d'améliorer les méthodes numériques que sont Thermocalc et Calphad et d'affiner notre compréhension de ces alliages. Afin de répondre correctement aux dimensionnements de futures applications industrielles, la recherche liée aux HE&HT-AMFs devra développer des lois de comportement nécessaires à la simulation numérique. L'identification expérimentale des différents paramètres des modèles nécessitera de caractériser le comportement mécanique des alliages à différentes échelles de la microstructure, par des techniques de caractérisation avancée, comme par exemple la diffraction du rayonnement au synchrotron [192] afin d'étudier et de

caractériser plus finement les mécanismes de transformation et l'évolution de la transformation martensitique induite sous contrainte en temps réel à différents états de chargement. L'ensemble de résultats expérimentaux pourront alors alimenter une base de données susceptible d'enrichir un jumeau numérique-hybride exploitant les techniques de réseaux-neuronaux (Physics-Informed Neural Network, PINN).

L'effet mémoire de forme, la pseudoélasticité et la superélasticité des HE-AMFs ont été analysés lors de ces travaux de thèse mais d'autres effets restent à étudier. Pour ce faire d'autres familles d'AMFs pourraient être transformées en alliages à haute entropie en utilisant la table des éléments équivalents. Par exemple, l'effet amortissant pourrait être étudié à partir d'alliages de classe FeMn-like et l'effet mémoire double sens à partir d'alliages de classe CuAl-like.

A l'aide de connaissances rudimentaires, l'humanité a mis 700 000 ans pour passer de l'Age de pierre à l'Age du bronze et seulement 3000 ans pour passer du bronze à l'acier. Depuis la métallurgie est entrée dans une mouvance créative qui va s'accélération. Einstein nous rappelle que la connaissance est limitée alors que l'imagination est infinie [193–195]. Ainsi, durant ces 50 dernières années, la découverte des verres métalliques, des alliages multi-composants et des alliages à haute entropie a élargi considérablement le terrain de jeu des scientifiques [196].

Bibliographie

1. Saravanan R (2017) Iron : From Metal to Metallurgy. *Herit J Multidiscip Stud Archaeol* 5:514–518
2. Sperl GO (2005) Metallography for the European Copper Age: Research on the Axe-Blade of the Glacier- Mummy from the Öztaler Alps in Tyrol. *Micros Today* 13:8–15. <https://doi.org/10.1017/s155192950005392x>
3. Halleux R (2007) Sur la fabrication de l'acier dans l'Antiquité et au Moyen Âge. *Comptes-rendus des séances l année - Académie des inscriptions B-lett* 151:1301–1319. <https://doi.org/10.3406/crai.2007.91356>
4. MacKenzie DS (2008) History of quenching. *Int Heat Treat Surf Eng* 2:68–73. <https://doi.org/10.1179/174951508X358437>
5. Mapelli C, Nicodemi W, Riva RF (2007) Microstructural investigation on a medieval sword produced in 12th century A.D. *ISIJ Int* 47:1050–1057. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.47.1050>
6. Chen L, Zhao Y, Qin X (2013) Some aspects of high manganese twinning-induced plasticity (TWIP) steel, a review. *Acta Metall Sin (English Lett* 26:1–15. <https://doi.org/10.1007/s40195-012-0501-x>
7. Soleimani M, Kalhor A, Mirzadeh H (2020) Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: A review. *Mater Sci Eng A* 795:140023. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140023>
8. Ölander A (1932) The Crystal Structure of AuCd. *Zeitschrift für Krist - Cryst Mater* 83:145–148. <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.83.1.145>
9. Greninger AB, Mooradian VG (1938) Strain Transformation in Metastable Beta Copper-zinc and Beta Copper-tin Alloys. *Am Inst Min Metall Eng Tech Publ* 867:
10. Chang LC, Read TA (1951) Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes In Metals - The Gold-Cadmium Beta Phase. 189:47–52
11. Mohd Jani J, Leary M, Subic A, Gibson MA (2014) A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Mater Des* 56:1078–1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>
12. Buehler W, Wang F (1968) A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. 1:105–120. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0029-8018\(68\)90019-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0029-8018(68)90019-X)
13. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB (2004) Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng A* 375–377:213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
14. Firstov GS, Kosorukova TA, Koval YN, Odnosum V V. (2015) High Entropy Shape Memory Alloys. *Mater Today Proc* 2:S499–S503. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>

15. Canadinc D, Trehern W, Ma J, et al (2019) Ultra-high temperature multi-component shape memory alloys. *Scr Mater* 158:83–87. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.019>
16. Firstov GS, Kosorukova TA, Koval YN, Verhovlyuk PA (2015) Directions for High-Temperature Shape Memory Alloys Improvement: Straight Way to High-Entropy Materials? *Shape Mem Superelasticity* 1:400–407. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0039-7>
17. Elmay W, Patoor E, Gloriant T, et al (2014) Improvement of superelastic performance of Ti-Nb binary alloys for biomedical applications. *J Mater Eng Perform* 23:2471–2476. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-0876-0>
18. Elmay W, Prima F, Gloriant T, et al (2013) Effects of thermomechanical process on the microstructure and mechanical properties of a fully martensitic titanium-based biomedical alloy. *J Mech Behav Biomed Mater* 18:47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.10.018>
19. Mussot-Hoinard G, Elmay W, Peltier L, Laheurte P (2017) Fatigue performance evaluation of a Nickel-free titanium-based alloy for biomedical application - Effect of thermomechanical treatments. *J Mech Behav Biomed Mater* 71:. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.02.024>
20. Patoor E, Berveiller M (1994) *Technologie des Alliages à Mémoire de Forme*. Hermès
21. Guénin (1995) *Alliage à mémoire de forme*.
22. Greninger AB, Mooradian VG (1937) Strain Transformation in Metastable Beta Copper-zinc and Beta Copper-tin Alloys. *Am Inst Min Metall Eng Tech Publ*
23. Hartl DJ, Lagoudas DC (2007) Aerospace applications of shape memory alloys. 221:535–552. <https://doi.org/10.1243/09544100JAERO211>
24. Dimitris C. Lagoudas (2008) *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*
25. Frenzel J, George EP, Dlouhy A, et al (2010) Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 58:3444–3458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.019>
26. Castleman LS, Motzkin S, Alicandri FP (1976) Biocompatibility of Nitinol Alloy as an Implant Material. 10:695–731
27. Ryhanen J (2000) Biocompatibility of Nitinol. 9:99–105
28. Krauss G (1999) Martensite in steel : strength and structure. 275:40–57
29. Edyvean RGJ, Hammond C (1997) The metallurgical work of Henry Clifton Sorby and an annotated catalogue of his extant metallurgical specimens. *Hist Metall* 31:54–85
30. Rosenhain W (1912) Floris Osmond. *Nature* 89:454–455
31. Durand-Charre M (2004) The martensite transformation. 209–222. https://doi.org/10.1007/978-3-662-08729-9_11

32. Wechsler MS (1959) On the theory of martensitic transformations. The generalized lattice invariant shear and the degeneracy of solutions for the cubic to tetragonal transformation. *Acta Metall* 7:793–802. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(59\)90095-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90095-1)
33. Raghavan V (1979) Some characteristics of first-order phase transformations. *Bull Mater Sci* 1:171–179. <https://doi.org/10.1007/BF02743965>
34. Bowles JS, Mackenzie JK (1954) The crystallography of martensite transformations I. *Acta Metall* 2:129–137. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(54\)90102-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(54)90102-9)
35. Patoor E, Eberhardt A, Berveiller M (1987) Potentiel pseudoelastique et plasticité de transformation martensitique dans les mono et polycristaux métalliques. 35:.. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(87\)90276-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90276-8)
36. Ball H, Rowett T (2010) People Interview: The science behind the “magic”
37. Wasmer PM, Mussot-Hoinard G, Berveiller S, et al (2009) Kinetics of precipitation and mechanical behavior of CuAlBe single crystal drawn-wires. 06023:0–5. <https://doi.org/10.1051/esomat/200906023>
38. Oliveira JP, Zeng Z, Berveiller S, et al (2018) Laser welding of Cu-Al-Be shape memory alloys: Microstructure and mechanical properties. *Mater Des* 148:145–152. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.066>
39. Huang X, Liu Y (2001) Effect of annealing on the transformation behavior and superelasticity of NiTi shape memory alloy. *Scr Mater* 45:153–160. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01005-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01005-3)
40. Wu SK, Lin HC (2003) D amping characteristics of TiNi binary and ternary shape memory alloys. 355:72–78
41. Huber JE, Fleck NA, Ashby MF (1997) The selection of mechanical actuators. *Proc R Soc London Ser A Math Phys Eng Sci* 453:2185–2205
42. Mavroidis C (2002) Development of advanced actuators using shape memory alloys and electrorheological fluids. *Res Nondestruct Eval* 14:1–32. <https://doi.org/10.1080/09349840209409701>
43. Johnson AD, Martynov V, Gupta V, Company TA (2001) Applications of shape memory alloys : advantages , disadvantages , and limitations. 4557:341–351
44. Eggeler G, Hornbogen E, Yawny A, et al (2004) Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 378:24–33. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.327>
45. Mahtabi MJ, Shamsaei N, Mitchell MR (2015) Fatigue of Nitinol: The state-of-the-art and ongoing challenges. *J Mech Behav Biomed Mater* 50:228–254. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.06.010>
46. Firstov GS, Van Humbeeck J, Koval YN (2004) Comparison of high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based, Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys. *Scr Mater* 50:243–248. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.09.010>

47. Firstova G (2004) High-temperature shape memory alloys: Some recent developments. *Mater Sci Eng A* 378:2–10. [https://doi.org/A 2004, 378, 2–10](https://doi.org/A%2004%2C%20378%2C%202-10), doi:10.1016/j.msea.2003.10.324.
48. Ma J, Karaman I, Noebe RD (2010) High temperature shape memory alloys. *Int Mater Rev* 55:257–315. <https://doi.org/10.1179/0950666010x12646898728363>
49. Van Humbeeck J (2012) Shape memory alloys with high transformation temperatures. *Mater Res Bull* 47:2966–2968. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.04.118>
50. Khaleghi F, Tajally M, Emadoddin E, Mohri M (2019) The investigation of the mechanical properties of graded high-temperature shape memory Ti-Ni-Pd alloy. *J Alloys Compd* 787:882–892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.142>
51. Ley NA, Young ML, Demblon AR, Karaman I (2019) Effects of thermo-mechanical processing on precipitate evolution in equiatomic and ni-lean nitihf high temperature shape memory alloys. *AIAA Scitech 2019 Forum*. <https://doi.org/10.2514/6.2019-1196>
52. Patriarca L, Sehitoglu H (2015) High-temperature superelasticity of Ni_{50.6}Ti_{24.4}Hf_{25.0} shape memory alloy. *Scr Mater* 101:12–15. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.01.005>
53. Benafan O, Bigelow GS, Garg A, Noebe RD (2019) Viable low temperature shape memory alloys based on Ni-Ti-Hf formulations. *Scr Mater* 164:115–120. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.019>
54. Lin B, Gall K, Maier HJ, Waldron R (2009) Structure and thermomechanical behavior of NiTiPt shape memory alloy wires. *Acta Biomater* 5:257–267. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.07.015>
55. Prasad RVS, Park CH, Kim SW, et al (2017) Microstructure and phase transformation behavior of a new high temperature NiTiHf-Ta shape memory alloy with excellent formability. *J Alloys Compd* 697:55–61. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.129>
56. Ley NA, Smith J, Wheeler RW, Young ML (2019) Effects of Thermo-Mechanical Processing on Precipitate Evolution in Ni-rich High Temperature Shape Memory Alloys. *Materialia* 8:100496. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100496>
57. Rehman SU, Khan M, Khan AN, et al (2015) Improvement in the mechanical properties of high temperature shape memory alloy (Ti₅₀Ni₂₅Pd₂₅) by copper addition. *Adv Mater Sci Eng*. <https://doi.org/10.1155/2015/434923>
58. Young AW, Wheeler RW, Ley NA, et al (2019) Microstructural and Thermomechanical Comparison of Ni-Rich and Ni-Lean NiTi-20 at.% Hf High Temperature Shape Memory Alloy Wires. *Shape Mem Superelasticity* 5:397–406. <https://doi.org/10.1007/s40830-019-00255-0>
59. Evirgen A, Karaman I, Santamarta R, et al (2016) Relationship between crystallographic compatibility and thermal hysteresis in Ni-rich NiTiHf and NiTiZr high temperature shape memory alloys. *Acta Mater* 121:374–383. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.065>

60. Zarinejad M, Liu Y, White TJ (2008) The crystal chemistry of martensite in NiTiHf shape memory alloys. *Intermetallics* 16:876–883. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.04.004>
61. Bertheville B (2005) Powder metallurgical processing of ternary Ni₅₀Ti_{50-x}Zr_x (x = 5, 10 at.%) alloys. *J Alloys Compd* 398:94–99. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.031>
62. Carl M, Smith J, Van Doren B, Young M (2017) Effect of Ni-Content on the Transformation Temperatures in NiTi-20 at. % Zr High Temperature Shape Memory Alloys. *Metals (Basel)* 7:511. <https://doi.org/10.3390/met7110511>
63. Gupta KP (1999) The Ni-Ti-Zr System. *J Phase Equilibria* 20:441–448
64. Casalena L, Bigelow GS, Gao Y, et al (2017) Mechanical behavior and microstructural analysis of NiTi-40Au shape memory alloys exhibiting work output above 400 °C. *Intermetallics* 86:33–44. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.03.005>
65. Delaey N., Mwamba N. (1982) THE INFLUENCE ON Ni-CONTENT ON THE Ms-TEMPERATURE OF Cu-Zn-Al-Ni ALLOYS. *J Phys*
66. Qidwai MA, Bhattacharyya A, Vahhi I, Pulnev S (2003) Initial investigation in actuator design using high-temperature shape memory alloy. *Smart Struct Mater 2003 Act Mater Behav Mech* 5053:81. <https://doi.org/10.1117/12.484699>
67. De Oliveira DF, De Lima JSG, BRITTO CA, et al (2010) Mechanical strength evaluation of a CuAlBe shape memory alloy under different thermal conditions. 643:105–111. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.643.105>
68. Melo DA, Albuquerque VHC De, Gomes RM (2012) Characterization of a CuAlBe Alloy with Different Cr Contents. 21:2398–2406. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0159-6>
69. Ergen S, Uzun O, Yilmaz F, Kiliçaslan MF (2013) Shape memory properties and microstructural evolution of rapidly solidified CuAlBe alloys. *Mater Charact* 80:3–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.010>
70. Peltier L, Perroud O, Moll P, et al (2021) Production and mechanical properties of Cu-Al-Ni-Be shape memory alloy thin ribbons using a cold co-rolled process *Journal: Shape Mem Superelasticity*
71. Kajiwara S (1999) Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys. 275:67–88
72. Dunne D (2012) *Shape memory in ferrous alloys*. Woodhead Publishing Limited
73. Tanaka Y (2012) Ferrous Polycrystalline Shape-Memory. *Sci AAAS* 327 1488:. <https://doi.org/10.1126/science.1183169>
74. Franz Karl Achard (1788) *Recherches sur les propriétés des alliages métalliques*
75. Paulonis, D F; Oblak, J M; Duvall DS (1969) PRECIPITATION IN NICKEL-BASE ALLOY. *ASM*

76. Ye YF, Wang Q, Lu J, et al (2016) High-entropy alloy: challenges and prospects. 19:. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
77. Yang X, Zhang Y (2012) Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater Chem Phys* 132:233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
78. Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, et al (2014) Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci* 61:1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
79. Guo S, Ng C, Lu J, Liu CT (2011) Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J Appl Phys*. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
80. Haas S, Mosbacher M, Senkov ON, et al (2018) Entropy determination of single-phase high entropy alloys with different crystal structures over a wide temperature range. *Entropy* 20:1–12. <https://doi.org/10.3390/e20090654>
81. Yeh JW (2006) Recent progress in high-entropy alloys. *Ann Chim Sci des Mater* 31:633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>
82. Yeh BJ, Chen S, Lin S, et al (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes **. 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
83. Guo S, Liu CT (2011) Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog Nat Sci Mater Int* 21:433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
84. Tsai K, Tsai M, Yeh J (2013) Sluggish diffusion in Co – Cr – Fe – Mn – Ni high-entropy alloys. *Acta Mater* 61:4887–4897. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>
85. Yeh JW (2013) Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *Jom* 65:1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
86. Hume-Rothery W (1966) Atomic diameters, atomic volumes and solid solubility relations in alloys. *Acta Metall* 14:17–20. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(66\)90267-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(66)90267-7)
87. Zhang Y, Peng WJ (2012) Microstructural control and properties optimization of high-entropy alloys. *Procedia Eng* 27:1169–1178. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.568>
88. Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, et al (2008) Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv Eng Mater* 10:534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
89. Miracle DB, Senkov ON (2017) Acta Materialia A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater* 122:448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
90. Lederer Y, Toher C, Vecchio KS, Curtarolo S (2018) Acta Materialia The search for high entropy alloys: A high-throughput ab-initio approach. *Acta Mater* 159:364–383. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.042>

91. Karadoc O, Hayrettin C, Canadinc D, Karaman I (2018) Role of applied stress level on the actuation fatigue behavior of NiTiHf high temperature shape memory alloys. *Acta Mater* 153:156–168. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.021>
92. Zhou Y, Zhou D, Jin X, et al (2018) Design of non-equiatomic medium-entropy alloys. *Sci Rep* 8:1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19449-0>
93. Otto F, Yang Y, Bei H, George EP (2013) Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater* 61:2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
94. König D, Zarnetta R, Savan A, et al (2011) Phase transformation, structural and functional fatigue properties of Ti-Ni-Hf shape memory thin films. *Acta Mater* 59:3267–3275. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.066>
95. Gerstein G, Firstov GS, Kosorukova TA, et al (2018) Development of B2 Shape Memory Intermetallics Beyond NiAl, CoNiAl and CoNiGa. *Shape Mem Superelasticity* 4:360–368. <https://doi.org/10.1007/s40830-018-0180-1>
96. Dubinskiy SM, Prokoshkin SD, Brailovski V, et al (2011) Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-(Zr, Ta) alloys and the manifestation of the shape-memory effect. *Phys Met Metallogr* 112:503–516. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11050206>
97. Kim HY, Fu J, Tobe H, et al (2015) Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys. *Shape Mem Superelasticity* 1:107–116. <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0022-3>
98. Peltier L, Berveiller S, Meraghni F, et al (2021) Martensite Transformation and Superelasticity at High Temperature of (TiHfZr)₇₄(NbTa)₂₆ High-Entropy Shape Memory Alloy. *Shape Mem Superelasticity* 74:. <https://doi.org/10.1007/s40830-021-00323-4>
99. Combres Y (1995) Traitements thermiques des alliages de titane. *Tech l'Ingénieur, Trait Matériaux métalliques*
100. Combres Y (1997) *Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages*,
101. Combres Y, Champin B (1996) Intégration des résultats de recherche dans les problèmes de fabrication des demi-produits en titane Integration of research results in the solution of production problems of titanium semi-finished products
102. Kolli RP (2018) A Review of Metastable Beta Titanium Alloys. 1–41. <https://doi.org/10.3390/met8070506>
103. Bania PJ (1994) Beta Titanium Alloys and Their Role in the Titanium Industry ===== J. 16–19
104. Weiss I, Semiatin SL (1998) Thermomechanical processing of beta titanium alloys — an overview. 243:46–65

105. Rivera-díaz-del-castillo PEJ, Bignon M, Bertrand E, et al (2020) Modelling martensitic transformation in titanium alloys : The influence of temperature and deformation To cite this version : HAL Id : hal-02875249 temperature and deformation. *Materialia* 7:100382. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100382>
106. Jahn A, Kovalev A, Weiß A, Scheller PR (2011) Influence of Manganese and Nickel on the a Martensite Transformation Temperatures of High Alloyed Cr-Mn-Ni Steels. 82:1108–1112. <https://doi.org/10.1002/srin.201100063>
107. Medyński D, Janusb A (2015) Effect of Nickel Equivalent on Structure and Corrosion Resistance of Nodular Cast Iron Ni-Mn-Cu. ISSN 15:69–74
108. Kotecki BYDJ (1992) WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals : A Modification of the WRC-1988 Diagram. 171–178
109. Recarte V, Pérez-Sáeza R., Bocanegra E., et al (1999) Dependence of the martensitic transformation characteristics on concentration in Cu–Al–Ni shape memory alloys. *Mater Sci Eng A* 275:380–384. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00302-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00302-0)
110. Recarte V, Pérez-Sáeza R., Bocanegra E., et al (2001) Influence of Al and Ni Concentration on the Martensitic Transformation in Cu-Al-Ni Shape-Memory Alloys. *Metall Mater Trans A*. <https://doi.org/doi.org/10.1007/s11661-002-0379-8>
111. S. Belkahla* HFZ and GG (1992) Elaboration and characterization of new low temperature shape memory Cu-Al-Be alloys. *Mater Sci Eng A*
112. Ford DS, White SR (1996) Thermomechanical behavior of 55Ni45Ti nitinol. *Acta Mater* 44:2295–2307. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00343-6](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00343-6)
113. Frenzel J, Wieczorek A, Opahle I, et al (2015) On the effect of alloy composition on martensite start temperatures and latent heats in Ni – Ti-based shape memory alloys. *Acta Mater* 90:213–231. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.029>
114. Frenzel J, George EP, Dlouhy A, et al (2010) Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 58:3444–3458. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.02.019>
115. Zarinejad M, Liu Y (2010) Dependence of transformation temperatures of SMAs on the number and concentration of valence electrons. In: *Shape Memory Alloys: Manufacture, Properties and Applications*. pp 339–360
116. H.Y. KIM, S. Miyazaki (2004) Alternative shape memory alloys. Univ. Tsukuba, Japan 69–85
117. Kim HY, Satoru H, Kim J Il, et al (2004) Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys. *Mater Trans* 45:2443–2448. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.2443>

118. Firstova G, Timoshevski A, Kosorukova T, et al (2015) Electronic and crystal structure of the high entropy TiZrHfCoNiCu intermetallics undergoing martensitic transformation. *MATEC Web Conf* 33:0–3. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20153306006>
119. Wang L, Fu C, Wu Y, et al (2019) Superelastic effect in Ti-rich high entropy alloys via stress-induced martensitic transformation. *Scr Mater* 162:112–117. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.035>
120. Peltier L, Lohmuller P, Meraghni F, et al (2020) Investigation and Composition Characterization of a “NiTi-like” Alloy Combining High Temperature Shape Memory and High Entropy. *Shape Mem Superelasticity* 6:273–283. <https://doi.org/10.1007/s40830-020-00290-2>
121. Lohmuller P, Peltier L, Hazotte A, et al (2018) Variations of the elastic properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy deformed by groove cold rolling. *Materials (Basel)* 11:. <https://doi.org/10.3390/ma11081337>
122. ASTM F 2004 (2008) Standard Test Method for Transformation Temperature of Nickel-Titanium Alloys by Thermal Analysis
123. Izadinia M, Dehghani K (2011) Structure and properties of nanostructured Cu-13.2Al-5.1Ni shape memory alloy produced by melt spinning. *Trans Nonferrous Met Soc China* 21:2037–2043. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60969-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60969-2)
124. Kauffman GB, Mayo I (1996) The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications. 2:1–21
125. ASTM F 2082 (2008) Standard Test Method for Determination of Transformation Temperature of Nickel- Titanium Shape Memory Alloys by Bend and Free Recovery
126. ASTM D790 Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. ASTM. <https://doi.org/10.1520/D0790-17>
127. Bauchau OA, Craig JI (2009) Euler-Bernoulli beam theory. 173–221. https://doi.org/10.1007/978-90-481-2516-6_5
128. Sczerzenie F (2004) Consideration of the ASTM Standards for Ni - Ti Alloys. *Int Conf Shape Mem Superelastic Technol Baden-Baden, Ger 3-7 October, 203–210*
129. Chen CH, Chen YJ (2019) Shape memory characteristics of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ high entropy shape memory alloy. *Scr Mater* 162:185–189. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.11.023>
130. Li S, Cong D, Sun X, et al (2019) Wide-temperature-range perfect superelasticity and giant elastocaloric effect in a high entropy alloy. *Mater Res Lett.* <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1659436>
131. Fu Y, Huang W, Du H, et al (2001) Characterization of TiNi shape-memory alloy thin films for MEMS applications. *Surf Coatings Technol* 145:107–112. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01324-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01324-X)

132. Otsuka K, Ren X (2005) Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Prog Mater Sci* 50:511–678. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.10.001>
133. Lang P, Wojcik T, Povoden-Karadeniz E, et al (2014) Crystal structure and free energy of Ti₂Ni₃ precipitates in Ti-Ni alloys from first principles. *Comput Mater Sci* 93:46–49. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.06.019>
134. Karlík M, Haušild P, Beran P, et al (2015) Phase evolution in Ni-48 AT.% TI shape memory alloy prepared by selfpropagating high-temperature synthesis. *Met 2015 - 24th Int Conf Metall Mater Conf Proc* 2–7
135. Liu JL, Zhu LL, Huang XM, et al (2017) Investigation of the phase equilibria in Ti-Ni-Hf system using diffusion triples and equilibrated alloys. *Calphad Comput Coupling Phase Diagrams Thermochem* 58:160–168. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.004>
136. Du Y, Xu H, Zhou Y, et al (2007) Phase equilibria of the Ni-Ti-Ta system at 927 °C. *Mater Sci Eng A* 448:210–215. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.110>
137. Ikeda T (2011) The use of shape memory alloys (SMAs) in aerospace engineering. Woodhead Publishing Limited
138. NASA (2016) Superelastic Tire: A viable alternative to the pneumatic tire. 6
139. Holschuh B, Obropta E, Buechley L, Newman D (2012) Materials and textile architecture analyses for mechanical counter-pressure space suits using active materials. *AIAA Sp Conf Expo 2012*. <https://doi.org/10.2514/6.2012-5206>
140. Williams J, Paige DA, Greenhagen BT, Sefton-nash E (2017) The global surface temperatures of the Moon as measured by the Diviner Lunar Radiometer Experiment. 283:300–325. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.08.012>
141. Genova A (2019) ORACLE : A Mission Concept to Study Mars ' Climate , Surface and Interior. *Acta Astronaut*. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2019.10.006>
142. Marschall R, Thomas N (2020) Jou rna lP. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113968>
143. Accomazzo A, Lodi S, Companys V (2016) ROSETTA MISSION OPERATIONS FOR LANDING. *Acta Astronaut*. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.01.013>
144. Atzei A, Hechler M, Schwehm G, Mitchell R (1994) CHALLENGES OF THE ROSETTA SAMPLE RETURN MISSION. 14:197–205
145. Jenkins P, Landis G (1995) A rotating arm using shape-memory alloy. *29th Aerosp Mech Symp* 167–171
146. Gangadhar TG, Manickavelan K, Singh B (2015) Analysis of Fatigue Behaviour of Superelastic Nitinol Wires. *EIJST* 4:7–18

147. Feuerbacher M, Heidelmann M, Thomas C (2015) Plastic deformation properties of Zr-Nb-Ti-Ta-Hf high-entropy alloys. *Philos Mag* 95:1221–1232. <https://doi.org/10.1080/14786435.2015.1028506>
148. Senkov ON, Scott JM, Senkova S V., et al (2011) Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J Alloys Compd* 509:6043–6048. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>
149. Chen SY, Tong Y, Tseng KK, et al (2019) Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures. *Scr Mater* 158:50–56. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.032>
150. T. Ahmed, M. Long, J. Silvestri, C. Ruiz HJR (1996) A new low modulus, biocompatible titanium alloy. *Titanium'95 Sci Technol Inst Met* 1760–1770
151. Hao YL, Niinomi M, Kuroda D, et al (2002) Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 33:3137–3144. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0299-7>
152. Hussein AH, Gepreel MAH, Gouda MK, et al (2016) Biocompatibility of new Ti-Nb-Ta base alloys. *Mater Sci Eng C* 61:574–578. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.12.071>
153. Yang G, Zhang T (2005) Phase transformation and mechanical properties of the Ti 50Zr30Nb10Ta10 alloy with low modulus and biocompatible. *J Alloys Compd* 392:291–294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.099>
154. Podolskiy A V., Tabachnikova ED, Voloschuk V V., et al (2018) Mechanical properties and thermally activated plasticity of the Ti30Zr25Hf15Nb20Ta10 high entropy alloy at temperatures 4.2–350 K. *Mater Sci Eng A* 710:136–141. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.073>
155. Elmay W, Patoor E, Bolle B, et al (2011) Modification par traitements thermo-mécaniques des propriétés élastiques d'alliages binaires Ti-Nb pour les applications biomédicales. *Congrès français mécanique (Besancon Fr*
156. Pelton AR, Dicellol J, Miyazaki S (2000) Optimisation of processing and properties of medical grade Nitinol wire. *Minim Invasive Ther Allied Technol* 9:107–118
157. Froes FH, Bomberger HB (1985) Beta Titanium Alloys. *J Met* 37:28–37
158. Cai S, Daymond MR, Ren Y, et al (2013) Influence of short time anneal on recoverable strain of beta III titanium alloy. *Mater Sci Eng A* 562:172–179. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.11.005>
159. Laheurte P, Eberhardt A, Philippe MJ, Deblock L (2007) Improvement of pseudoelasticity and ductility of Beta III titanium alloy - Application to orthodontic wires. *Eur J Orthod* 29:8–13. <https://doi.org/10.1093/ejo/cjl038>
160. Arreghini A, Lombardo L, Mollica F, Siciliani G (2016) Load deflection characteristics of square and rectangular archwires. *Int Orthod* 14:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.ortho.2015.12.011>

161. Laheurte P, Eberhardt A, Philippe MJ (2005) Influence of the microstructure on the pseudoelasticity of a metastable beta titanium alloy. *Mater Sci Eng A* 396:223–230. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.01.022>
162. Laino G, De Santis R, Gloria A, et al (2012) Calorimetric and thermomechanical properties of titanium-based orthodontic wires: DSC-DMA relationship to predict the elastic modulus. *J Biomater Appl* 26:829–844. <https://doi.org/10.1177/0885328210388678>
163. Newbury DE, Ritchie NWM (2013) Is scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* 35:141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
164. VERITÀ M, BASSO R, WYPYSKI MT, KOESTLER RJ (1994) X-Ray Microanalysis of Ancient Glassy Materials: a Comparative Study of Wavelength Dispersive and Energy Dispersive Techniques. *Archaeometry* 36:241–251. <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1994.tb00967.x>
165. Elmay W (2013) Développement de nouveaux alliages de titane biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young
166. Filleul MP, Laheurte P, Terrasse JM, et al (2015) Ressort d'orthodontie hélicoïdal et son procédé de fabrication. *Off. Eur. des Brev.*
167. Laplanche G, Gadaud P, Perrière L, et al (2019) Temperature dependence of elastic moduli in a refractory HfNbTaTiZr high-entropy alloy. *J Alloys Compd* 799:538–545. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.322>
168. Maletta C, Sgambitterra E, Furgiuele F, et al (2014) Fatigue properties of a pseudoelastic NiTi alloy : Strain ratcheting and hysteresis under cyclic tensile loading. *Int J Fatigue* 66:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.03.011>
169. Miyazaki S, Imai T, Igo Y, Otsuka K (1986) Effect of Cyclic Deformation on the Pseudoelasticity Characteristics of Ti-Ni Alloys. *Metall Mater Trans A*. <https://doi.org/10.1007/BF02644447>
170. Tyc O, Heller L, Vronka M, Šittner P (2020) Effect of temperature on fatigue of superelastic NiTi wires. *Int J Fatigue* 134:105470. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105470>
171. Patel M, Plumley D, Bouthot R, Proft J (2006) The effects of varying active Af temperatures on the fatigue properties of nitinol wire. *Med Device Mater III - Proc Mater Process Med Devices Conf 2005* 2006:148–153
172. Tyc O, Pilch J, Sittner P (2016) Fatigue of superelastic NiTi wires with different plateau strain. *Procedia Struct Integr* 2:1489–1496. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2016.06.189>
173. Sadrezaad SK, Raz SB (2008) Effect of microstructure on rolling behavior of NiTi memory alloy. *Mater Manuf Process* 23:646–650. <https://doi.org/10.1080/10426910802316526>

174. Wagner MFX, Dey SR, Gugel H, et al (2010) Effect of low-temperature precipitation on the transformation characteristics of Ni-rich NiTi shape memory alloys during thermal cycling. *Intermetallics* 18:1172–1179. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.02.048>
175. Yamashita F, Ide Y, Kato S, et al (2019) Effect of Nonmetallic Inclusions on Fatigue Properties. *Metals (Basel)* 7–11. <https://doi.org/doi:10.3390/met9090999>
176. Rahim M, Frenzel J, Frotscher M, et al (2013) Impurity levels and fatigue lives of pseudoelastic NiTi shape memory alloys. *Acta Mater* 61:3667–3686. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.054>
177. Zhang C, Zhu C, Harrington T, et al (2018) Multifunctional Non-Equiatomic High Entropy Alloys with Superelastic , High Damping , and Excellent Cryogenic Properties. *Adv Eng Mater* 1800941:1–9. <https://doi.org/10.1002/adem.201800941>
178. Kim HY, Ikehara Y, Kim JI, et al (2006) Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb binary alloys. *Acta Mater* 54:2419–2429. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.01.019>
179. Stepanov ND, Yurchenko NY, Zherebtsov S V., et al (2018) Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy. *Mater Lett* 211:87–90. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.094>
180. Ahlers (1974) On the stability of the martensite en Béta CuZn alloys. *Scr Metall* 8:215–216
181. Guilemany JM, Gil FJ (1990) The relationship between chemical composition and transformation temperatures, Ms and As, in poly-crystals and singles-crystals of Cu-Zn-Al shape memory alloys. *Thermochim Acta* 167:129–138
182. Yaacoub J, Abuzaid W, Brenne F, Sehitoglu H (2020) Superelasticity of (TiZrHf)₅₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅ high entropy shape memory alloy. *Scr Mater* 186:43–47. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.04.017>
183. Liu Y, McCormick PG (1994) Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi. Effect of heat treatment on the transformation behavior. *Acta Metall Mater* 42:2401–2406
184. Mitwally ME, Farag M (2009) Effect of cold work and annealing on the structure and characteristics of NiTi alloy. *Mater Sci Eng A* 519:155–166. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.04.057>
185. Pattabi M, Murari MS (2014) Effect of Cold Rolling on Phase Transformation Temperatures of NiTi Shape Memory Alloy. *J Mater Eng Perform*. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1344-6>
186. Chang S, Lin P, Tsai C (2019) High-temperature martensitic transformation of CuNiHfTiZr high-entropy alloys. *Sci Rep* 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55762-y>
187. Abuzaid W, Sehitoglu H (2018) Superelasticity and functional fatigue of single crystalline FeNiCoAlTi iron-based shape memory alloy. *Mater Des* 160:642–651. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.003>

188. Chumlyakov YI, Kireeva I V, Kuksgauzen I V, et al (2020) Superelasticity and shape memory effect under tension and compression in the [001]-oriented single crystals of non-equiatomic Fe-Ni-Co-Al-Ti high-entropy alloy. *Russ Phys J* 62:126–133. <https://doi.org/10.1007/s11182-020-01980-1>
189. Piorunek D, Frenzel J, Niels J, et al (2020) Intermetallics Chemical complexity , microstructure and martensitic transformation in high entropy shape memory alloys. *Intermetallics* 122:.. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106792>
190. Piorunek D, Oluwabi O, Frenzel J, et al (2020) Effect of off-stoichiometric compositions on microstructures and phase transformation behavior in Ni-Cu-Pd-Ti-Zr-Hf high entropy shape memory alloys. *J Alloys Compd* 157467. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157467>
191. W. Fred Ramirez (1998) *Computational Methods for Process Simulation*, 2nd ed
192. Hachi Y El (2021) Approche couplée de diffraction à haute énergie et de modélisation numérique pour l'étude multi-échelles du comportement superélastique d'un alliage à mémoire de forme
193. Haba H (2019) A new period in superheavy-element hunting. *Nat Chem* 11:993–994. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0191-8>
194. Kunzu S (2019) Elements of science and fiction. *Nat Chem* 11:13–16. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0194-5>
195. Robinson L (2012) The super materials of the super heroes. *JOM* 64:13–20. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0256-x>
196. Weitekamp MA (2017) The image of scientists in The Big Bang Theory. *Phys Today* 70:40–48. <https://doi.org/10.1063/PT.3.3427>

Laurent PELTIER

Elaboration et étude thermomécanique d'alliages à mémoire de forme à haute température et haute entropie

Résumé en français

En 2004, Cantor et al. réalisent un alliage composé de 5 éléments dont la répartition est équiatomique. Ces alliages à haute entropie (AHEs) suscitent un intérêt croissant pour les applications en milieu extrêmes grâce à leur bon comportement à haute température et leur grande stabilité chimique. Les alliages à mémoire de forme à haute température sont sujet à une faible durée de vie liée à la précipitation de phase aux joints de grains au-dessus de 200°C. Dans le cadre de cette thèse, des alliages combinant la résistance à haute température des AHEs et l'effet mémoire de forme à haute température ont été élaborés et ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie sur le plan microstructural et mécanique. Leur durée de vie a été éprouvée lors d'essais de fatigue en flexion sous contrainte et en température. Les évolutions microstructurales à l'origine de l'optimisation de la HE ont été étudiées par DRX, microscopie optique et électronique, DSC et essais mécaniques. Ce travail se conclut par une étude du calcul de la température M_s pour les HE-AMFs en fonction de la composition chimique de l'alliage.

HT-AMFs, AHEs, martensite, austénite, effet mémoire de forme.

Résumé en anglais

In 2004, Cantor et al. produced an alloy composed of 5 elements with an equiatomic composition. These high entropy alloys (HEAs) are of increasing interest for applications in extreme environments due to their good behavior at high temperature and their high chemical stability. High temperature shape memory alloys (HT-SMAs) are subject to short durability due to phase precipitation at grain boundaries above 200°C. In this thesis, alloys combining the high temperature stability of HEAs and the high temperature shape memory effect were developed and thoroughly investigated in terms of microstructure, metallurgical state and thermomechanical responses. Their durability has been tested during stress bending fatigue and temperature tests. The microstructural evolutions at the origin of the HE optimization were studied by DRX, optical and electronic microscopy, DSC and mechanical tests. This work concludes with a study of the M_s temperature calculation for HE-SMAs as a function of the chemical composition of the alloy.

HT-SMAs, HEAs, martensite, austenite, shape memory effect.